Geschlossen am 8. Juli 1916.

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

1916. No. 9 u. 10.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 93.

NEUNTES UND ZEHNTES HEFT

LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,40.*

Inhalt.

	Seite
O. Hinsberg: Über β-Naphtolsulfid und Iso-β-naphtolsulfid. (III. Abhandlung.)	277
O. Hinsberg: Über das Schwefelatom	302
G. Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß (II)	312

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
durch Johann Ambrosius Barth in Leipzig, Dörrienstraße 16.

Über β-Naphtolsulfid und Iso-β-naphtolsulfid;

von

O. Hinsberg.

(III. Abhandlung.)

β-Naphtolsulfid.

Den früheren Beobachtungen über das β-Naphtolsulfid[1]) ist noch folgendes hinzuzufügen. Die Verbindung wird durch zehnstündiges Kochen mit 10 proz. Natronlauge nur in sehr geringem Maße unter Abspaltung von Schwefel und Bildung von β-Naphtol zersetzt, der größte Teil bleibt unverändert. Die Versuche, das Sulfid durch Erwärmen auf höhere Temperatur in eine dritte isomere Form umzulagern, sind gescheitert; durch dreistündiges Erhitzen im Rohr auf 210° (bei 150° tritt keine Veränderung ein) wird eine braungelbe Schmelze erhalten, die außer unverändertem Sulfid ein gelbes, nicht krystallisierendes Harz enthält. Eine ähnliche Umwandlung erfolgt, wenn man eine alkalische Auflösung des Sulfids im geschlossenen Rohr auf 210° erwärmt. Wird eine Benzollösung des Sulfids während 2 Stunden auf der eben angegebenen Temperatur gehalten, so resultiert eine gelbe Lösung, aus welcher sich in diesem Falle außer unverändertem Naphtolsulfid und dem gelben Harz noch ein geringes Quantum von β-Naphtoldisulfid (Schmp. 171°) isolieren läßt.

Iso-β-Naphtolsulfid.

Silbersalz. Eine warme alkoholische Lösung von 5 g Isosulfid wird mit 6 g Silbernitrat in konz. wäßriger Lösung und hierauf mit 7 g Natriumacetat, ebenfalls in wenig Wasser gelöst, versetzt. Man erwärmt 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, filtriert das schwach grau gefärbte Silbersalz ab und

[1]) Frühere Abhandlungen: dies. Journ. [2] 90, 345 (1914); 91, 307 (1915).

wäscht es mit warmem Wasser und dann mit Alkohol aus. Nach dem Trocknen resultiert ein graues, krystallinisches, in Wasser und Alkohol kaum lösliches Pulver. Nach der Silberbestimmung liegt ein saures Salz von der Zusammensetzung

$$2C_{20}H_{12}SO_2Ag_2 + C_{20}H_{14}SO_2$$

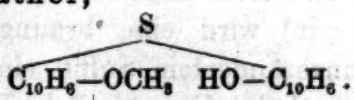
vor.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	31,27	31,8 und 33,1 %.

Zinksalz. Die warme alkoholische Lösung des Isosulfids wird mit wäßrigem Zinkacetat im Überschuß und hierauf mit $^1/_2$ Volumen Wasser versetzt. Man erwärmt $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbad, läßt erkalten und wäscht den abgeschiedenen Niederschlag auf dem Filter mit Wasser aus. Farbloses, krystallinisches Pulver, kaum löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. Analyse und Verhalten gegen Jodmethyl weisen auf das saure Salz $(C_{20}H_{13}SO_2)_2Zn$ hin.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	9,33	9,18 %.

Monomethyläther,



$C_{10}H_6—OCH_3$ $HO—C_{10}H_6$.

5 g Zinksalz werden mit 50 ccm Methylalkohol und 2,5 g Jodmethyl am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung erwärmt. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser bei gelinder Temperatur verdunsten, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisiert ihn aus verdünntem Methylalkohol um. Der Monomethyläther scheidet sich zum Teil in zu kugeligen Gebilden vereinigten Prismen, zum Teil als rötliches Harz aus. Dieses gibt beim nochmaligen Auflösen in verdünntem Methylalkohol noch beträchtliche Mengen des krystallisierten Produktes, zumal wenn man den sich beim Abkühlen zuerst abscheidenden harzigen Anteil verwirft. Der mehrmals aus Methylalkohol krystallisierte Methyläther bildet hellgelbe, anscheinend prismatische Krystalle vom Schmp. 134°. Er ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Das Natronsalz ist in konz. Lauge schwer löslich; verdünnte heiße Lösungen trüben sich beim Abkühlen. Mit Ferricyankali geben die alkalischen Lösungen einen gelben Niederschlag.

41,89 mg (bei 80° getrocknet) gaben 116,2 mg CO_2 u. 19,7 mg H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}SO_2$:		Gefunden:
C	75,9	75,66 %
H	4,82	5,22 „ .

Dimethyläther. Er entsteht neben dem Monomethyläther, wenn man das eben beschriebene Ag-Salz mit Methylalkohol und Jodmethyl im Überschuß während einiger Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das in der alkoholischen Flüssigkeit enthaltene Reaktionsprodukt wird wie üblich isoliert, mehrfach mit stark verdünnter Natronlauge ausgekocht. Es gelingt aber nicht, den vorhandenen Monomethyläther hierdurch völlig zu entfernen, so daß die nach dem Auskochen zurückbleibende Substanz noch ein Gemisch von Mono- und Dimethyläther darstellt. Es scheidet sich aus heißem Methylalkohol in gelblichen unter 100° schmelzenden Krystallen ab. Bei der Oxydation mit H_2O_2 entsteht ein Gemenge von Isosulfonmono- und -dimethyläther.

β-Naphtolsulfon.

Zur Ergänzung der Angaben der II. Abh. sei noch folgendes über die Herstellung des Sulfons angeführt. Beim Erwärmen des Sulfids mit Eisessig und Hydroperoxyd kommt es zuweilen zu einer stürmischen Gasentwicklung; es ist dann zweckmäßig, die Reaktion durch rasches Kühlen des Kolbens zu unterbrechen. Ferner ist es zweckmäßig, nach vollendeter Einwirkung des Hydroperoxyds heiß zu filtrieren; das auf dem Filter zurückbleibende Sulfon wird dann noch einmal mit wenig Eisessig und Hydroperoxyd eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach nochmaligem Filtrieren in der Wärme und Auswaschen mit wenig Eisessig und dann mit Alkohol bleibt das Sulfon in sehr reinem Zustand auf dem Filter zurück. Die Ausbeuten sind sehr befriedigend.

Der Schmelzpunkt des über das Natronsalz gereinigten Sulfons wurde bei 235° gefunden, also etwas höher, wie früher angegeben.

Als Probe auf die Reinheit des Sulfons dient das Verhalten seiner warmen alkalischen Lösung gegen Ferricyankalium; nur die reinen Präparate ergeben eine hellgelbe Fällung (von Dehydrosulfon); weniger reine eine gelbbraune bis braune.

Verhalten gegen Wasser bei hoher Temperatur. 2 g Sulfon werden mit 5 ccm Wasser im Einschmelzrohr während 2 Stunden auf 180° erhitzt. Die wäßrige Flüssigkeit enthält dann reichliche Mengen von H_2SO_4. Das feste Reaktionsprodukt läßt sich durch Auskochen mit Wasser in einem relativ leicht löslichen Teil, aus β-Naphtol bestehend, und einen sehr schwerlöslichen Anteil zerlegen, welcher aus unverändertem Sulfon und wenig einer amorphen in Alkohol leicht löslichen Substanz besteht.

Verhalten gegen Säuren bei hoher Temperatur. Einige Gramm Sulfon werden mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure (2:1) im Rohr auf 180° erwärmt (2 Stunden lang).

Die entstandene braune Lösung gibt beim Eingießen in viel kaltes Wasser eine reichliche Fällung, welche beim Auskochen mit heißem Wasser zum größten Teil aufgenommen wird; beim Erkalten krystallisiert reines β-Naphtol aus. Ein kleiner Teil der Fällung bleibt ungelöst, er wurde bisher nicht untersucht. In der Reaktionsflüssigkeit läßt sich außerdem Schwefelsäure nachweisen.

In diesem wie in dem vorerwähnten Falle hat also eine Hydrolyse des Sulfons im Sinne der Gleichung

$$(C_{10}H_6OH)_2SO_2 + 2H_2O = 2C_{10}H_7OH + H_2SO_4$$

stattgefunden.

Verhalten des Natronsalzes gegen Wasser bei höherer Temperatur. Einige Gramm des Natronsalzes vom β-Naphtolsulfon werden mit der dreifachen Menge Wasser im geschlossenen Rohr während zwei Stunden auf 200° erwärmt. Das durch Filtration abgetrennte feste Reaktionsprodukt wird nach zweimaliger Krystallisation aus starker Essigsäure in farblosen Nädelchen erhalten, welche Schmelzpunkt und Eigenschaften des β-Oxy-α,β-naphtyläthers[1]) zeigen.

Die wäßrige Flüssigkeit läßt beim Ansäuern mit H_2SO_4 reichliche Mengen von SO_2 entweichen, enthält also ohne Zweifel Natriumsulfit.

---

[1]) Ber. 48, 2092 (1915).

Die Hydrolyse des β-Naphtolsulfonnatriums ist demnach in die Gleichung

$$(C_{10}H_6ONa)_2SO_2 + H_2O = C_{10}H_6\begin{cases}O-C_{10}H_7\\OH\end{cases} + Na_2SO_3$$

zu kleiden.

Der Reaktionsverlauf ist auffallend; da das freie Sulfon bei der Hydrolyse in β-Naphtol und H_2SO_4 zerfällt, hätte man hier ebenfalls β-Naphtol neben Natriumsulfat (oder β-Naphtol, Dioxynaphtalin und Natriumsulfit) erwarten sollen.

Es hat sich nun gezeigt, daß das Natronsalz des β-Naphtolisosulfons mit Wasser während 2 Stunden auf 180°—200° erhitzt ebenfalls in Na_2SO_3 und den β-Oxy-α,β-naphtyläther zerfällt und hieraus ergibt sich eine Erklärung des Reaktionsverlaufs beim β-Naphtolsulfonnatron: die Verbindung lagert sich offenbar bei der hohen Reaktionstemperatur in die Isoform um und diese zersetzt sich dann in der angegebenen Weise weiter.

Übergang in Derivate des Naphtoxthins.[1]) β-Naphtolsulfon sollte sich, ähnlich wie das Sulfid, unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in eine Anhydridform — das Naphtoxthinsulfon,

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_2\\-O-\end{cases}C_{10}H_6$$

umwandeln lassen. Die Reaktion läßt sich in der Tat verwirklichen, wenn man 1,5 g Diacetylsulfon mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt (2 Stunden lang).

Der Rohrinhalt wird, zur Zerstörung des im Überschuß vorhandenen Essigsäureanhydrids, in Wasser eingetragen. Man filtriert von den sich abscheidenden dunkeln Krystallen ab, kocht sie zwecks Entfernung einer leicht löslichen Verunreinigung mit Eisessig aus und löst den Rückstand in heißem Pyridin. Die nach dem Erkalten der Lösung ausfallenden farblosen Nadeln lassen sich durch den Schmp. (gef. 295°). die

[1]) Ich habe in der II. Abh. die Bezeichnung Naphtathioxin bzw. Isonaphtathioxin (S. 314, 324) gebraucht. Die kürzere Bezeichnung Naphtoxthin und Isonaphtoxthin ist aber vorzuziehen und soll von jetzt ab verwendet werden. Sie ist von Mauthner eingeführt.

Schwerlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln und die farblose Auflösung in heißer konzentrierter Schwefelsäure unschwer mit dem Naphtoxthinsulfon[1]) identifizieren. Ausbeute 0,5 g.

Phosphoroxychlorid ist in siedender Xylollösung ohne Einwirkung auf das Sulfon; erst bei höherer Temperatur tritt, wie der folgende Versuch zeigt, Reaktion ein.

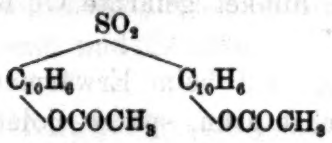
1,7 g Sulfon werden mit 5 ccm Chloroform und 2 ccm $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 160°—170° erwärmt (2 Stunden lang). Beim Öffnen des Rohres entweichen dann reichliche Mengen von HCl. Der Rohrinhalt wird in Wasser gegossen und der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende dunkle, harzige Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Dabei geht eine noch nicht näher untersuchte Substanz mit bräunlichgelber Farbe in Lösung. Der alkaliunlösliche Rückstand läßt sich aus CCl_4 umkrystallisieren und wird so in gelben, undeutlich ausgebildeten Kryställchen erhalten (0,15 g). Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 220° und 240°. Löslichkeit in Alkohol gering, in Chloroform beträchtlich. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Wärme mit violetter Farbe. — Die Verbindung enthält beträchtliche Mengen fest gebundenen Chlors. Allem Anschein nach bestehen die gelben Krystalle aus einem Gemisch von im Kern chlorierten Naphtoxthinen[2]) (Mono-, Di- und Trichlornaphtoxthin). β-Naphtolsulfon und Isosulfon verhalten sich demnach gegenüber Säurechloriden gleichartig; sie gehen unter Ablösung des Sulfonsauerstoffs in kernchlorierte Derivate der Anhydridform, Naphtoxthin bzw. Isonaphtoxthin über. Während aber beim Isosulfon die Umwandlung (durch Acetylclorid) schon bei Zimmertemperatur erfolgt, tritt sie beim Sulfon erst bei 160° bis 170°, und auch dann noch sehr unvollständig ein.

---

[1]) Chem. Soc. 103, 908.

[2]) Dichlornaphthoxthin bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 273°, die sich mit warmer konzentrierter H_2SO_4 grün färben (Chem. Soc. 103, 907). Die letztere Beobachtung stimmte nicht mit dem Befund von Mauthner (Ber. 39, 1846) überein, nach welchem sich Naphtoxthin mit H_2SO_4 violett färbt; ebensowenig mit dem hier mitgeteilten.

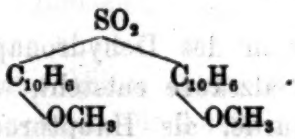
Diacetyl-β-Naphtolsulfon,



Die Verbindung kann durch Oxydation des Diacetylsulfids erhalten werden. 10 g dieses Körpers werden fein gepulvert in 80 ccm Eisessig suspendiert mit 10 ccm H_2O_2 (30proz.) übergossen. Man erwärmt 3 Stunden lang auf dem Wasserbad, filtriert heiß vom abgeschiedenen Sulfon ab und krystallisiert aus Chloroform um. Ausbeute über 80% der Theorie. Ebenso leicht kann die Verbindung durch viertelstündiges Kochen des β-Naphtolsulfons mit Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat dargestellt werden.

Diacetyl-β-naphtolsulfon krystallisiert aus Chloroform in glashellen Prismen vom Schmp. 220°. Es ist in Alkohol und Eisessig auch in der Wärme schwer löslich; von heißem Chloroform wird es etwas leichter aufgenommen. Natronlauge verseift bei Gegenwart von etwas Alkohol rasch zu β-Naphtolsulfon.

β-Naphtolsulfondimethyläther,



Man trägt 3 g Sulfon in eine Auflösung von 0,45 g Natrium in Methylalkohol ein, fügt 3 g Jodmethyl hinzu und erwärmt unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad. Nach Ablauf einiger Stunden fügt man nochmals etwas Alkali und Jodmethyl hinzu und setzt das Erwärmen noch einige Zeit lang fort. Der Dimethyläther scheidet sich im Verlauf der Reaktion als schwerer Niederschlag am Boden des Gefäßes ab; er wird abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig krystallisiert. Farblose Krystalle, welche in Alkohol schwer löslich, etwas besser löslich in Eisessig und Chloroform sind. Der Schmelzpunkt hängt sehr von der Dauer und Art des Erhitzens ab; beim mäßig raschen Erhitzen im Schmelzröhrchen liegt er bei 205° (Zersetzung). Im Platintiegel zersetzt

sich der Äther aber bereits bei 150° unter Gasentwicklung, das zurückbleibende dunkel gefärbte Öl ist noch nicht näher untersucht.

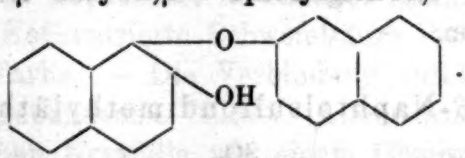
Die Verbindung wird beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst grün, später violett gefärbt.

Bemerkenswert ist noch ihr Verhalten beim Kochen mit Eisessig, dem etwas konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt ist; sie geht dabei allmählich in Lösung. Durch Zusatz von Wasser werden alsdann Krystalle ausgefällt, welche nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des β-Naphtolmethyläthers zeigen. β-Naphtolsulfondimethyläther ist also unter diesen eigenartigen Bedingungen, anscheinend ziemlich glatt, zu Schwefelsäure und Naphtoläther hydrolysiert worden.

0,1428 g gaben 0,368 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}SO_4$:		Gefunden:
C	69,84	70,27 %
H	4,76	4,76 „ .

β-Oxy-α,β-Naphtyläther,

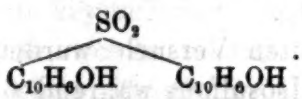


Bei der Reduktion des Dehydronaphtolsulfons mit Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure entsteht, wie in der II. Abhandlung beschrieben wurde, als Hauptprodukt eine Verbindung $C_{20}H_{14}O_2$ vom Schmp. 197°. Die Vermutung, daß sie ein Dinaphtol sei, hat sich nicht bestätigt; sie enthält nämlich, wie Ber. 48, 2092 nachgewiesen wurde, nur eine Hydroxylgruppe und ist sehr wahrscheinlich als β-Oxy-α,β-naphtyläther aufzufassen. Auch das Verhalten der Verbindung gegen Eisessig–Salzsäure (gleiche Vol. Eisessig und konzentrierte HCl) im Rohr bei 180°—200° spricht hierfür. Man erhält als Spaltungsprodukte reichliche Mengen von β-Naphtol, neben einem Gemenge in Wasser schwer löslicher Substanzen, aus welchem bisher keine gut definierte Verbindung isoliert werden konnte.

Außer auf die eben angegebene Weise entsteht β-Oxy-α,β-naphtyläther — wie sich aus der vorliegenden Abhandlung ergibt — noch durch Erhitzen von β-Naphtolsulfonnatron oder

Isosulfonnatron mit Wasser auf 180°—200°; ferner beim Behandeln von β-Naphtolisosulfon oder seinem I. Anhydrid mit Zinkstaub, Methylalkohol und Salzsäure.

β-Naphtolisosulfon,



Im folgenden sei die Darstellung des Isosulfons vermittelst Na_2S, welche glatt und leicht verläuft, etwas eingehender beschrieben. 5 g Dehydrosulfon (Rohprodukt) werden in eine Auflösung von 10 g käuflichem krystallisiertem Schwefelnatrium in 100 ccm verdünntem Methylalkohol (gleiche Volumen Wasser und Alkohol) eingetragen. Man erwärmt auf dem Wasserbad bis Lösung eingetreten ist, verdünnt die Flüssigkeit dann mit dem mehrfachen Volumen Wasser und fügt unter Kühlung konzentrierte Salzsäure bis zum Ausfällen des rohen Isosulfons hinzu. Zur Reinigung wird es nach dem Auswaschen mit Wasser in überschüssige verdünnte Sodalösung eingetragen. Man filtriert von Verunreinigungen ab und fällt im Filtrat, welches nahezu farblos und ganz klar sein muß, das reine Isosulfon durch Salzsäure in farblosen, anscheinend krystallinischen Flocken aus. Zuweilen, unter bisher nicht näher festgestellten Umständen, kommt es vor, daß die Sodalösung trübe, opalisierend durchs Filter läuft; in diesem Falle muß durch Zufügung von Kochsalz für Ausfällung der die Trübung verursachenden Kolloide gesorgt werden.

β-Naphtolisosulfon färbt sich mit warmer konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün, nicht wie früher angegeben wurde, rein gelb. Mit Soda oder 10prozent. Natronlauge läßt sich die Verbindung längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, kochen.

Verhalten beim Aufbewahren. Ganz reine Präparate von Isosulfon verändern sich im Verlauf mehrerer Monate nicht, weniger reine verändern sich aber beim Aufbewahren, wie folgende Versuche zeigen:

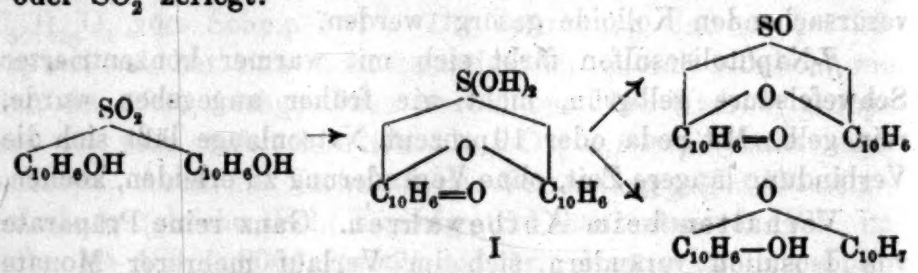
Einige Gramm Isosulfon wurden nach 4wöchigem Lagern im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk mit verdünnter Sodalösung übergossen. Dabei gingen nur 62 % der ursprünglich vollkommenen sodalöslichen Substanz unverändert

in Lösung. Der unlösliche Rückstand zeigte nach zweimaliger Krystallisation aus Essigsäure Schmelzpunkt (197°) und Eigenschaften des β-Oxy-α,β-Naphtyläthers. Die Mutterlaugen waren braun gefärbt und gaben mit p-Nitrophenylhydrazin intensive Rotfärbung. Sie enthielten offenbar das erste Anhydrid des Isosulfons ($C_{20}H_{12}SO_3$).

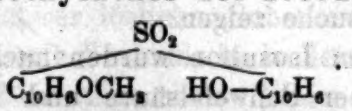
Bei einem zweiten Versuch wurden einige Gramm des frisch dargestellten Isosulfons während 6 Wochen im geschlossenen Röhrchen aufbewahrt. Es enthielt nun beträchtliche Mengen eines sauer reagierenden Gases vom charakteristischen Geruch der schwefligen Säure. Der feste Inhalt des Röhrchens bestand, wie beim ersten Versuch, aus unverändertem Isosulfon, Oxynaphtyläther und dem Anhydrid des Isosulfons. Aus beiden Versuchen geht hervor, daß β-Naphtolisosulfon sich bei Zimmertemperatur langsam, wahrscheinlich unter dem Einfluß eines Katalysators — kleiner Mengen von beim Auswaschen zurückgebliebener Salzsäure — wie folgt zersetzt.

1. $C_{20}H_{14}SO_4 = C_{20}H_{14}O_2 + SO_2$
2. $C_{20}H_{14}SO_4 = C_{20}H_{12}SO_3 + H_2O$.

Es soll später bei Besprechung der Anhydridformen des Isosulfons nochmals auf die Umwandlung zurückgekommen werden. Hier sei nur vorwegnehmend bemerkt, daß sie dem Verständnis näher gerückt wird, wenn man die Annahme macht, daß sich das Isosulfon zunächst in die isomere Form I umlagert, welche sich dann weiter unter Abgabe von Wasser oder SO_2 zerlegt:



Monomethyläther des Isosulfons,



Einige Gramm des oben beschriebenen Monomethyläthers vom Isonaphtolsulfid werden in heißem Eisessig gelöst, mit

einem Überschuß von 30% Hydroperoxyd ($2^1/_2$ Mol.-Gew.) versetzt. Man erwärmt einige Stunden lang auf dem Wasserbad, läßt erkalten und filtriert den abgeschiedenen rohen Sulfonmethyläther ab. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol. Die reine Verbindung krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in glänzenden Prismen, welche schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Chloroform sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 218°. Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure rotviolett. Das Natronsalz ist in konzentrierter Lauge unlöslich und schmilzt beim Kochen mit ihr zu einem dicken Öl zusammen. Alkalische Lösungen werden durch Ferricyankalium braunrot gefällt. Zink und Eisessig–Salzsäure sind auch in der Wärme ohne Einwirkung. Die von dem rohen Methyläther abfiltrierte gelb gefärbte Eisessiglösung gibt mit Wasser eine reichliche gelbe Fällung. Sie wird nach dem Trocknen mehrfach aus Essigsäure und Methylalkohol umkrystallisiert. Schließlich erhält man farblose oder schwach gelbe Krystallkrusten, die in Form der Krystalle und Farbenreaktionen dem Methyläther vom Schmp. 218° sehr gleichen. Dabei haben sie aber den niedrigeren Schmp. 195° und sind leichter löslich wie diese Verbindung. Vielleicht liegt das dem Sulfon entsprechende Sulfoxyd vor; eine weitere Untersuchung muß hierüber entscheiden.

Analyse der Verbindung vom Schmp. 218° (im Vakuum getrocknet).

0,1402 g gaben 0,3576 g CO_2 und 0,0537 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}SO_2$:		Gefunden:
C	69,23	69,55 %
H	4,39	4,26 „ .

Dimethyläther des Isosulfons,

Darstellung aus Isosulfon. 2 g dieser Verbindung werden in überschüssiger, konzentrierter wäßriger Soda aufgelöst, zweimal mit je 1 ccm Dimethylsulfat kräftig durchgeschüttelt. Man fügt sodann 10 ccm 10prozent. Natronlauge hinzu und schüttelt nochmals mit 2 ccm Dimethylsulfat. Das

aus der alkalischen Flüssigkeit in Klumpen abgeschiedene Reaktionsprodukt wird sorgfältig mit Wasser gewaschen und hierauf mit 1 proz. Natronlauge ausgekocht. Dabei geht etwas alkalilösliche Substanz in Lösung (wahrscheinlich der Monomethyläther), während der Dimethyläther als bräunliches Harz zurückbleibt. Er scheidet sich beim Verdunsten der verdünnt-methylalkoholischen Lösung in Form von farblosen Schuppen ab, welche nach dem Trocknen ein leichtes Krystallmehl bilden.

β-Naphtolisosulfondimethyläther hat ganz andere Eigenschaften wie der saure Äther; er ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien und schmilzt — unter vorheriger Sinterung — bereits bei 88° zu einer dicken Flüssigkeit, welche bei ca. 120° dünnflüssig wird. Die Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und wird beim Erwärmen violett. Der Dimethyläther ist, im Gegensatz zu seiner Muttersubstanz, dem β-Naphtolisosulfon, ein recht beständiger Körper. Er läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, mit verdünnten Säuren und Alkalien kochen und wird auch beim 10 Minuten langen Erwärmen mit Zinkstaub, Eisessig und starker Salzsäure nicht verändert, teilt also die Beständigkeit der echten Sulfone gegen Reduktionsmittel.

p-Nitrophenylhydrazon ist, wie noch erwähnt werden mag, in essigsaurer Lösung ohne Einwirkung auf die Verbindung.

0,1603 g gaben 0,4095 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}SO_4$:		Gefunden:
C	69,84	69,67 %
H	4,76	4,72 „ .

Darstellung aus dem Monomethyläther. Die oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 218° wird in eine Auflösung von 1,5 Mol.-Gew. Natrium in Methylalkohol eingetragen. Man erwärmt unter Zufügung von Jodmethyl im Überschuß während 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, verdünnt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und verdunstet auf ein kleines Volumen. Der abgeschiedene Dimethyläther krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen Schuppen und zeigt alle Eigenschaften der aus dem Isosulfon gewonnenen Verbindung.

Darstellung aus Isosulfiddimethyläther. Einige Gramm des aus dem Silbersalz des Isosulfids gewonnenen rohen Dimethyläthers vom β-Naphtolisosulfid werden in Eisessiglösung mit 30 proz. H_2O_2 im Überschuß (3—4 Mol.-Gew.) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Ablauf einer Stunde ist die Oxydation beendet. Man fällt die gebildeten Sulfone mit Wasser und kocht sie wiederholt mit 1 prozent. Natronlauge aus. Hierbei geht ein beträchtlicher Teil in Lösung, wahrscheinlich aus Isosulfonmonomethyläther bestehend. Der alkaliunlösliche Rückstand krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol mit den charakteristischen Formen und dem Schmelzpunkt des Isosulfondimethyläthers. Die Ausbeuten sind in diesem Falle, dem geringen Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials entsprechend, gering.

Dibenzolsulfonyl-iso-β-naphtolsulfon.

3 g Iso-β-naphtolsulfon werden in überschüssiger verdünnter wäßriger Soda aufgelöst, unter heftigem Umschütteln mit Benzolsulfochlorid in kleinen Anteilen versetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich die gelbliche Abscheidung des Reaktionsproduktes nicht mehr vermehrt. Es wird nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in einem Gemisch von Methylalkohol und Essigäther aufgelöst. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiert die Dibenzolsulfonylverbindung in schwach gelblichen Nädelchen aus. Merkwürdigerweise fällt das Präparat nach dem nochmaligen Auflösen in dem Gemisch amorph heraus, wird aber wieder krystallinisch, wenn man es mit stark verdünntem Alkohol stehen läßt. Man darf schließen, daß die krystallisierte Verbindung krystallwasserhaltig ist, während die amorphe das Krystallwasser unter dem Einfluß des Lösungsmittels verloren hat.

Eine ähnliche Erscheinung wird bei der Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel beobachtet. Die Dibenzolsulfonylverbindung krystallisiert aus wasserhaltiger Essigsäure (3 Vol. Eisessig + 1 Vol. H_2O) in schwach gelb gefärbten Nädelchen, aus reinem Eisessig kommt sie in amorphen, kugeligen Gebilden heraus. Das krystallisierte Produkt enthält nach der Analyse 1 Mol.-Gew. Wasser. Es schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 120° und ist schwer löslich in Alkohol, leicht

löslich in Essigäther. Von Natronlauge wird es nur schwierig verseift.

0,1551 g (über H_2SO_4 getrocknet) verloren nach dem Erhitzen auf 110° 0,004 g.

40,48 mg (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 42,78 mg $BaSO_4$.

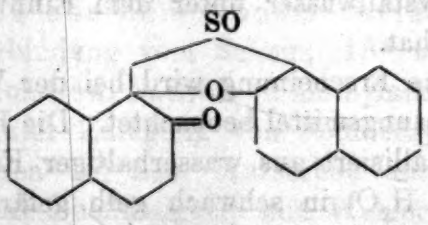
Berechnet für $C_{32}H_{22}S_3O_3 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	2,77	2,58 %
S	14,81	14,51 „ .

p-Dinitrobenzoyl-iso-β-naphtolsulfon.

Eine auf 80° erwärmte Auflösung von Isosulfon in verdünnter wäßriger Soda wird unter Umschwenken mit p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn der sich alsbald bildende gelbe Niederschlag nicht mehr zunimmt. Das auf dem Filter gesammelte und bei gelinder Wärme getrocknete Reaktionsprodukt ist zunächst leicht löslich in kaltem Eisessig und Essigäther. Es verwandelt sich aber beim öfteren Umkrystallisieren in eine schwer lösliche Modifikation um: Hellgelbe Kryställchen vom Schmp. 202°; kaum löslich in Alkohol und Eisessig, etwas löslich in Essigäther. Offenbar ist die Leichtlöslichkeit des primären Produkts auch hier durch einen Gehalt von Krystallwasser bedingt, der beim öfteren Auflösen in wasserfreien Lösungsmitteln verloren geht.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali, enthält also ohne Zweifel zwei Nitrobenzoylgruppen. Beim längeren Kochen mit Natronlauge und wenig Alkohol wird sie unter Entstehung einer hellgelben Lösung verseift.

Erstes Anhydrid des β-Naphtolisosulfons,



In meiner II. Abhandlung habe ich ein durch Erwärmen des Isosulfons für sich oder mit Eisessig entstehendes Anhydrid $C_{20}H_{12}SO_3$ beschrieben, von welchem u. a. angegeben wurde, es gehe beim Erwärmen mit Acetylchlorid in ein Gemisch

von Iso-, Mono- und Dichlornaphtoxthin über. Diese Angabe ist irrtümlich; es hat sich nämlich herausgestellt, daß beim Behandeln des Isosulfids mit Acetylchlorid in der Kälte zunächst ein dem eben erwähnten Anhydrid isomeres entsteht. Nur dieses, welches im folgenden als zweites Anhydrid bezeichnet werden soll, gibt bei der weiteren Behandlung mit Acetylchlorid das Gemisch von chlorierten Isonaphtoxthinen; das durch Eisessig oder beim Erwärmen sich bildende Anhydrid (erstes Anhydrid) verhält sich gegen Acetylchlorid ganz anders: Die Angabe in der II. Abhandlung ist hiernach zu berichtigen.

Im folgenden sei die Darstellung des ersten Anhydrids vermittelst Eisessig etwas eingehender beschrieben.

5 g trockenes, frisch dargestelltes β-Naphtolisosulfon werden mit 50 ccm Eisessig während 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; hierauf fügt man 1 ccm Essigsäureanhydrid zu der gelben Lösung, erhitzt eben zum Sieden, kühlt rasch ab und gießt die Flüssigkeit in das mehrfache Volumen kalten Wassers. Man wäscht auf dem Filter sorgfältig mit Wasser aus und trocknet bei gelinder Temperatur. Ausbeute 3,5 g. Das resultierende Präparat — ein hellbraungelbes, voluminöses Pulver — ist schon recht rein, es läßt sich durch Umkrystallisieren nicht weiter reinigen, da es sich aus Lösungsmitteln stets amorph und mehr oder weniger verändert abscheidet. Eine Reinigung läßt sich aber erzielen, wenn man eine konzentrierte Eisessiglösung des Anhydrids mit dem mehrfachen Volumen konzentrierter Ameisensäure versetzt; es scheidet sich dann in feine gelbbraune Nädelchen ab. Sie zeigen den Schmp. 95° unter vorherigem Erweichen und sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Alkali nimmt die Verbindung mit brauner Farbe auf; durch Kochen mit Acetylchlorid wird sie in eine gelbe, in Alkohol leicht lösliche Substanz (Schmp. ca. 120°) umgewandelt — Isochlornaphtoxthine werden auch nicht spurenweise gebildet.

Auch Salzsäure wirkt anhydrisierend auf das Isosulfon ein; versetzt man seine methylalkoholische Lösung mit $^1/_3$ Vol. konzentrierter Salzsäure und erwärmt dann während 5 Minuten zum Sieden, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher nach dem Zusatz von Wasser bräunlichgelbe Flocken ausfallen. Sie zeigen im wesentlichen die eben angeführten Eigenschaften

des ersten Anhydrids, scheinen aber noch etwas unverändertes Isosulfon zu enthalten.

Zur Analyse wurde ein durch Ausfällen mit Ameisensäure gereinigtes Präparat benutzt. Sie ergab entsprechend der Leichtveränderlichkeit der Verbindung keine ganz scharf stimmenden Zahlen.

0,1205 g (im Vakuum getr.) gaben 0,3155 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.

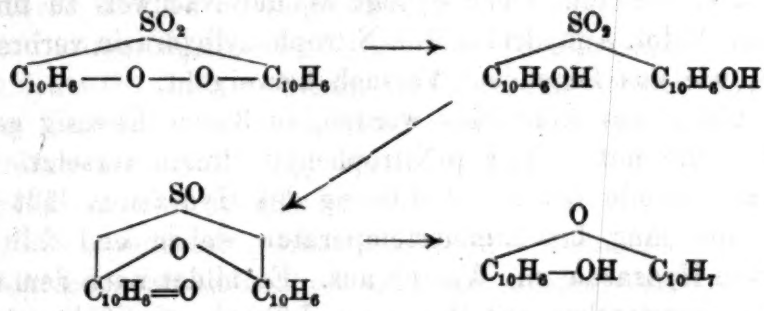
Berechnet für $C_{20}H_{12}SO_3$:		Gefunden:
C	72,28	71,41 %
H	3,61	3,61 „

Verhalten gegen Reduktionsmittel. Eine Auflösung des ersten Anhydrids in Methylalkohol wird unter Zusatz von Zinkstaub und verdünnter Salzsäure bis zur Farblosigkeit gekocht. Die heiß filtrierte Lösung gibt, in das mehrfache Volumen Wasser eingegossen, eine farblose Fällung der Reduktionsprodukte. Bei der fraktionierten Krystallisation aus Methylalkohol erhält man hellgelbe, amorphe Massen, dann folgen farblose Krystalle, die im wesentlichen aus dem β-Oxy-α,β-naphtyläther vom Schmp. 197° bestehen und schließlich wieder schlecht krystallisierte, hellgelb gefärbte Abscheidungen. Die Menge des in reiner Form isolierbaren Oxynaphtyläthers ist nur gering; es sind aber ohne Zweifel beträchtliche Mengen davon in dem amorphen Produkte enthalten.

Bei weitem glatter erfolgt die Bildung des Oxynaphtyläthers, wenn man wie folgt verfährt: Einige Gramm β-Naphtolisosulfon werden in Methylalkohol gelöst, unter Zusatz von Zinkstaub und verdünnter Salzsäure während 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß, kocht den Filterrückstand mit Alkohol aus und gießt die vereinigten Flüssigkeiten in das mehrfache Volumen Wasser. Das sich in farblosen Flocken abscheidende Reduktionsprodukt ergibt nach zweimaliger Krystallisation, zuerst aus Methylalkohol, dann aus Essigsäure, reichliche Mengen von Oxynaphtyläther (über 50% der Theorie).

Da der Isosulfondimethyläther gegen Reduktionsmittel sehr beständig ist, muß man annehmen, daß auch Isosulfon selbst sehr schwer reduzierbar ist. Der Oxynaphtyläther ist demnach ohne Zweifel nicht direkt aus dem Isosulfon entstanden, sondern aus dessen Anhydrid, welches sich ja, wie oben nachgewiesen wurde, unter dem Einfluß von Salzsäure

leicht bildet. Durch Zink und Salzsäure ist dann das Anhydrid, welches offenbar im Entstehungszustand besonders leicht angreifbar ist, unter Abspaltung der SO-Gruppe in Form von H_2S in den Oxynaphtyläther übergeführt worden. Auch die Vorgänge bei der Reduktion des Dehydrosulfons (II. Abh. S. 320) mit Zink und Essigsalzsäure verlaufen ohne Zweifel über das erste Anhydrid, welches seinerseits aus dem primären Reduktionsprodukt des Dehydrosulfons, dem Isosulfon durch Einwirkung der vorhandenen Säuren entsteht:



Schließlich gehört noch der früher erwähnte Übergang des Isosulfons in Oxynaphtyläther beim längeren Lagern hierher. Ich habe bereits angeführt, daß wahrscheinlich dabei als Zwischenprodukt die Hydratform des Isosulfonanhydrids entsteht, und zwar durch katalytische Einwirkung kleiner Mengen von als Verunreinigung vorhandener Salzsäure auf das Isosulfon. Der Erklärungsversuch stützt sich, wie man sieht, auf das, was hier über die Wirkung von Säuren auf das Isosulfon mitgeteilt ist.

Es mag noch bemerkt werden, daß die große Reaktionsfähigkeit des ersten Anhydrids, die sich besonders in der leichten Abspaltbarkeit des S-Atoms aus dem Molekularverband äußert, auf dem Vorhandensein des Schwefels in Form der Sulfoxydgruppe begründet ist. Sulfoxyde sind im allgemeinen labile Körper, so wird, wie früher gezeigt wurde[1]), β-Naphtolsulfoxyd durch Salzsäure in β-Naphtol und schweflige Säure, durch saure Reduktionsmittel in β-Naphtol und die Verbindung $C_{10}H_6\langle^{SH}_{OH}$ gespalten.

[1]) I. Abh. S. 349; II. Abh. S. 310.

p-Nitrophenylhydrazon, $(C_{20}H_{12}SO_2)$=N—NHC$_6$H$_4$NO$_2$.

Das erste Anhydrid des Isosulfons reagiert schon in der Kälte mit p-Nitrophenylhydrazin in Eisessiglösung, wie sich an der tiefroten Färbung der Reaktionsflüssigkeit erkennen läßt. Das durch Ausfällen mit Wasser isolierte Hydrazon bildet braune Flocken, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Es läßt sich aber durch Umkrystallisieren nicht in analysenreiner Form herstellen, da es sich dabei zersetzt. Doch gelingt es, den Nachweis zu führen, daß auf 1 Mol. Anhydrid 1 Mol. Nitrophenylhydrazin verbraucht wird[1]), wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

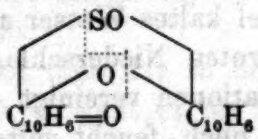
0,235 g des Anhydrids werden, in 3 ccm Eisessig gelöst, in der Kälte mit 0,214 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Man erwärmt gelinde bis zur Auflösung des Hydrazins, läßt etwa $^1/_4$ Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen und fällt das gebildete Hydrazon mit Wasser aus. Es bildet nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser und Trocknen ein braunrotes Pulver, welches in siedendem Wasser zusammenschmilzt und mit Methylalkohol und wenig Natronlauge eine schmutzig grüne Färbung gibt. Im Filtrat wird nun das nicht in Reaktion getretene p-Nitrophenylhydrazin durch Erwärmen unter Zusatz von wenig Benzaldehyd zur Ausfällung gebracht. Das dabei entstehende Benzalnitrophenylhydrazon wiegt nach dem Trocknen im Exsiccator 0,135 g. Daraus ergibt sich die von dem Anhydrid aufgenommene Menge Nitrophenylhydrazin zu 0,128 g; berechnet für die Formel $C_{20}H_{12}SO_3$ mit einer Carbonylgruppe 0,108 g. Das Filtrat vom Benzalhydrazon ergibt beim Eindampfen nur noch sehr wenig organische Substanz.

Nebenprodukt bei der Darstellung des Anhydrids. Wie bereits angeführt, läßt sich das erste Anhydrid des Isosulfons durch Erwärmen des letzteren mit Eisessig darstellen und durch Eingießen der gelben Reaktionsflüssigkeit in Wasser und Abfiltrieren des ausfallenden Niederschlages isolieren. Hierbei wird ein hellgelb gefärbtes Filtrat erhalten. Versetzt man dasselbe mit einer Auflösung von p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig und erwärmt dann auf 80°, so scheidet sich ein

[1]) Nicht 2 Mol., wie in der II. Abh. S. 324 angegeben.

braunroter, schwer löslicher Niederschlag ab. Er läßt sich nach dem Trocknen aus Essigäther umkrystallisieren und wird so in braunen, grünschimmernden Nadeln vom Schmp. 235° erhalten. Übergießt man die Krystalle mit Methylalkohol und fügt wenig Natronlauge hinzu, so entsteht eine intensive Kornblumenblaufärbung. Das sind die Eigenschaften und Reaktionen[1]) des β-Naphtochinon-p-nitrophenylhydrazons (p-Nitrobenzolazo(2)-α-naphtol) und es besteht kein Zweifel, daß diese Verbindung vorliegt. Ausbeute etwa 10% vom angewandten Isosulfon. Die Verbindung wird auch erhalten, wenn man die gelbe Lösung, welche durch Erwärmen des Isosulfons mit Eisessig entsteht, mit p-Nitrophenylhydrazin versetzt und noch kurze Zeit auf dem Wasserbad weiter erwärmt. Das Nitrobenzolazo-α-naphtol fällt dann in braunen Krystallen aus, während die blutrot gefärbte Flüssigkeit das Nitrophenylhydrazon des Isosulfonanhydrids in Lösung enthält. Die Ausbeuten an Nitrobenzolazo-α-naphtol sind hier größer, wie im vorhergehenden Fall.[2])

Aus den Versuchen folgt, daß bei der Einwirkung von Eisessig auf das Isosulfon neben seinem ersten Anhydrid β-Naphtochinon als Nebenprodukt entsteht. Daß es sich um dieses handelt, ergibt sich auch daraus, daß sich aus dem erwähnten hellgelben Filtrat nach dem Erwärmen mit o-Phenylendiamin unschwer Naphtophenazin mit all seinen charakteristischen Eigenschaften isolieren läßt. Nach der vorgeschlagenen Formulierung des Isosulfonanhydrids ist es als ein Abkömmling des β-Naphtochinons zu betrachten. Die Entstehung des letzteren aus dem Anhydrid hat hiernach nichts überraschendes und könnte durch eine Spaltung nach folgendem Schema leicht erklärt werden:



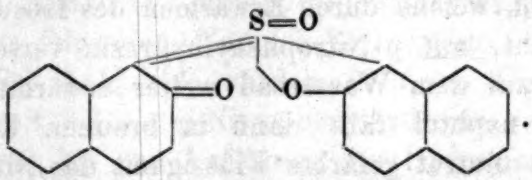
$$= C_{10}H_6\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + C_{10}H_6SO,$$

[1]) Die blaue Farbenreaktion des Körpers ist bisher nicht beschrieben worden.

[2]) Auch beim Behandeln des Dehydrosulfons mit Nitrophenylhydrazin entsteht — entgegen meiner früheren Angabe (II. Abh. S. 319) — kein einheitliches p-Nitrophenylhydrazon, sondern das Gemenge der beiden Hydrazone.

wobei das neben β-Naphtochinon entstehende zweite Spaltungsstück allerdings noch aufzufinden wäre. Nun ist es bisher nicht gelungen, das fertig gebildete erste Anhydrid in diesem Sinne zu spalten. Das Auftreten des β-Naphtochinons als Nebenprodukt weist aber darauf hin, daß das erste Anhydrid im Entstehungszustande die angedeutete Spaltung erleidet; sie darf als eine starke Stütze für die chinoide Formulierung des Anhydrids angesehen werden.

Zweites Anhydrid des Iso-β-naphtolsulfons,



Trägt man Isosulfon in überschüssiges Acetylchlorid bei Zimmertemperatur ein, so entsteht zunächst das zweite Anhydrid von der obigen Formel. Es wird aber rasch weiter verändert unter Bildung gechlorter Isonaphtoxthine — schon nach einigen Minuten sind große Mengen davon nachweisbar. Die Herstellung des zweiten Anhydrids erfordert daher besondere Vorsichtsmaßregeln; am besten verfährt man wie folgt:

Das zur Verwendung kommende Isosulfon wird, aus seiner Sodalösung mit Salzsäure als voluminöser Niederschlag gefällt, auf der Tonplatte im Exiccator oder bei gelinder Temperatur getrocknet. Man erhält so ein poröses, leicht angreifbares Präparat, welches in etwa erbsengroße Stücke verteilt wird. 0,3 g davon werden unter heftigem Umschwenken in Acetylchlorid in großem Überschuß (5 ccm) bei 10° eingetragen. Man gießt die nach wenigen Sekunden entstandene gelbe Lösung unter Umschwenken in viel kaltes Wasser und sammelt den sich abscheidenden hellgelbroten Niederschlag — wobei man die Produkte mehrerer Operationen vereinigt — auf dem Filter. Zur Reinigung wird er noch feucht mit stark verdünnter Natronlauge verrieben; das zweite Anhydrid wird nicht gelöst, während unverändert gebliebenes Isosulfon, sowie kleine Mengen des ersten Anhydrids, welche sich als Nebenprodukt gebildet haben, in Lösung gehen. Man wäscht sorgfältig mit Wasser aus, trocknet bei gelinder Temperatur und löst in

heißem Methylalkohol auf. Das nahezu reine Anhydrid scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in braunroten verfilzten Nadeln ab. Diese zeigen den Schmp. 83° (dickflüssig, bei ca. 100° dünnflüssig); sie sind ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die in der Wärme mißfarbig wird. Das derart hergestellte Präparat enthält aber, wie sich bei der Reduktion ergibt, noch eine kleine Menge von chlorierten Isonaphtoxthinen und zeigt dementsprechend eine schwache Chlorreaktion. Es ist mir bisher nicht gelungen, diese Verunreinigung zu entfernen; die Konstitution des zweiten Anhydrids geht aber unzweifelhaft aus seinem chemischen Verhalten hervor.

Die Verbindung reagiert in Eisessiglösung leicht mit p-Nitrophenylhydrazin, enthält also mindestens eine CO-Gruppe. Von kochendem Alkali wird sie zu einer rötlichen Flüssigkeit gelöst.

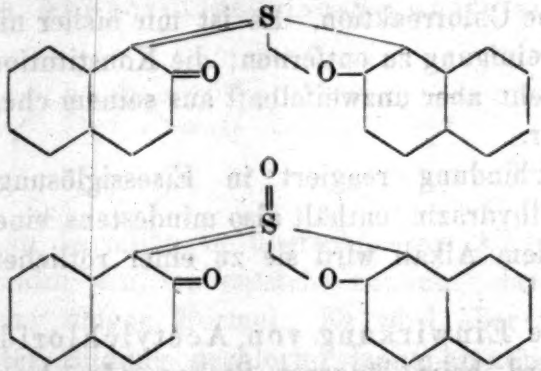
Weitere Einwirkung von Acetylchlorid. Das zweite Anhydrid wird beim längeren Stehen oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid rasch in das früher beschriebene Gemisch von Isomono- und dichlornaphtoxthin umgewandelt.

Verhalten gegen Reduktionsmittel. Eine Auflösung des zweiten Anhydrids in Eisessig wird unter Erwärmen mit Zinkstaub versetzt, wobei die ursprünglich rotgelbe Farbe der Lösung rasch in ein lichtes Gelb übergeht. Man filtriert heiß nach Zusatz von wenig Salzsäure und versetzt das Filtrat mit etwa $^1/_{10}$ Vol. Wasser. Nach mehrtägigem Stehen hat sich das bei der Reduktion gebildete Iso-β-naphtolsulfid in Krystallen abgesetzt. Sie zeigen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure den Schmp. 156° und die sonstigen Eigenschaften des Isosulfids.

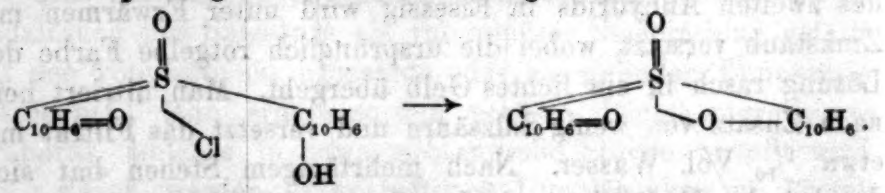
Erwärmt man das so hergestellte Präparat mit 5prozent. Natronlauge, so geht es bis auf einen geringen Anteil, der aus gechlorten Naphtoxthinen besteht, welche bereits im Ausgangsmaterial enthalten waren, in Lösung. Diese enthält nun das durch Isomerisierung entstandene β-Naphtolsulfid; es läßt sich durch Ausfällen mit Salzsäure leicht isolieren und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure den verlangten Schmelzpunkt 216°.

Das zweite Anhydrid wird also genau wie Iso-β-naphtolsulfoniumanhydrid[1]) durch Zink und Essigsäure in β-Naphtolisosulfid übergeführt. Durch Acetylchlorid wird der eine Körper in ein Gemisch von Isomono- und dichlornaphtoxthin, der andere in Isomonochlornaphtoxthin übergeführt.

Dieser Übereinstimmung des chemischen Verhaltens entspricht die hier gegebene Formulierung des zweiten Anhydrids, nach welcher es als das dem Iso-β-naphtolsulfoniumanhydrid entsprechende Sulfoxyd aufzufassen ist.



Es ist wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Isosulfon zunächst ein Oxysulfoniumchlorid (mit sechswertigem Schwefel) entsteht, welches dann durch Wasser unter Abspaltung von Salzsäure zerlegt wird.



Das zur Analyse benutzte schwach chlorhaltige Präparat wurde im Vakuum getrocknet.

6,315 mg gaben 16,465 mg CO_2 und 2,2 mg H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}SO_3$:		Gefunden:
C	72,28	71,10 %
H	3,61	3,87 „ .

Zur Konstitution des β-Naphtolisosulfons.

Über die Konstitution des β-Naphtolsulfons herrscht kein Zweifel; es entsteht durch Oxydation des β-Naphtolsulfids mit H_2O_2:

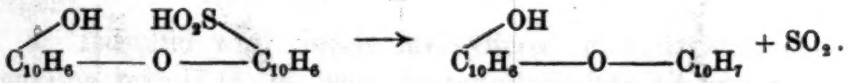
$$S{<}(C_{10}H_6OH)_2 \longrightarrow SO_2{<}(C_{10}H_6OH)_2$$

[1]) II. Abh. S. 312.

und sein chemisches Verhalten ist ganz dasjenige eines typischen Sulfons.

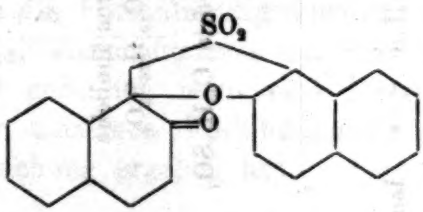
Dagegen fordert das eigenartige Verhalten der Verbindung, welche hier als β-Naphtolisosulfon bezeichnet wurde, eine eingehende Kritik heraus. Zunächst sei bemerkt, daß über das Mol.-Gew. der Verbindung die Entstehung ihres Dimethyläthers aus dem Dimethyläther des Isosulfids durch Oxydation mit H_2O_2 entscheidet; das Mol.-Gew. des letzteren entspricht aber nach Henriques[1]) der Formel mit 20 C-Atomen.

Was am meisten gegen die Formulierung der Verbindung als Sulfon spricht, ist ihr Verhalten beim Aufbewahren, dabei zerfällt sie — wenigstens wenn ein Katalysator vorhanden ist — in Oxynaphtyläther und SO_2. Es ist klar, daß diese Umwandlung auf eine Formel hindeutet, in welcher die ätherartige Bindung der beiden Naphtalinkerne bereits vorhanden ist:

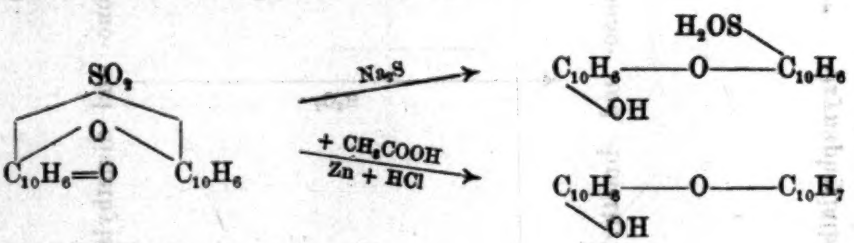


Danach wäre das vermeintliche Sulfon als Sulfinsäure des Oxynaphtyläthers aufzufassen.

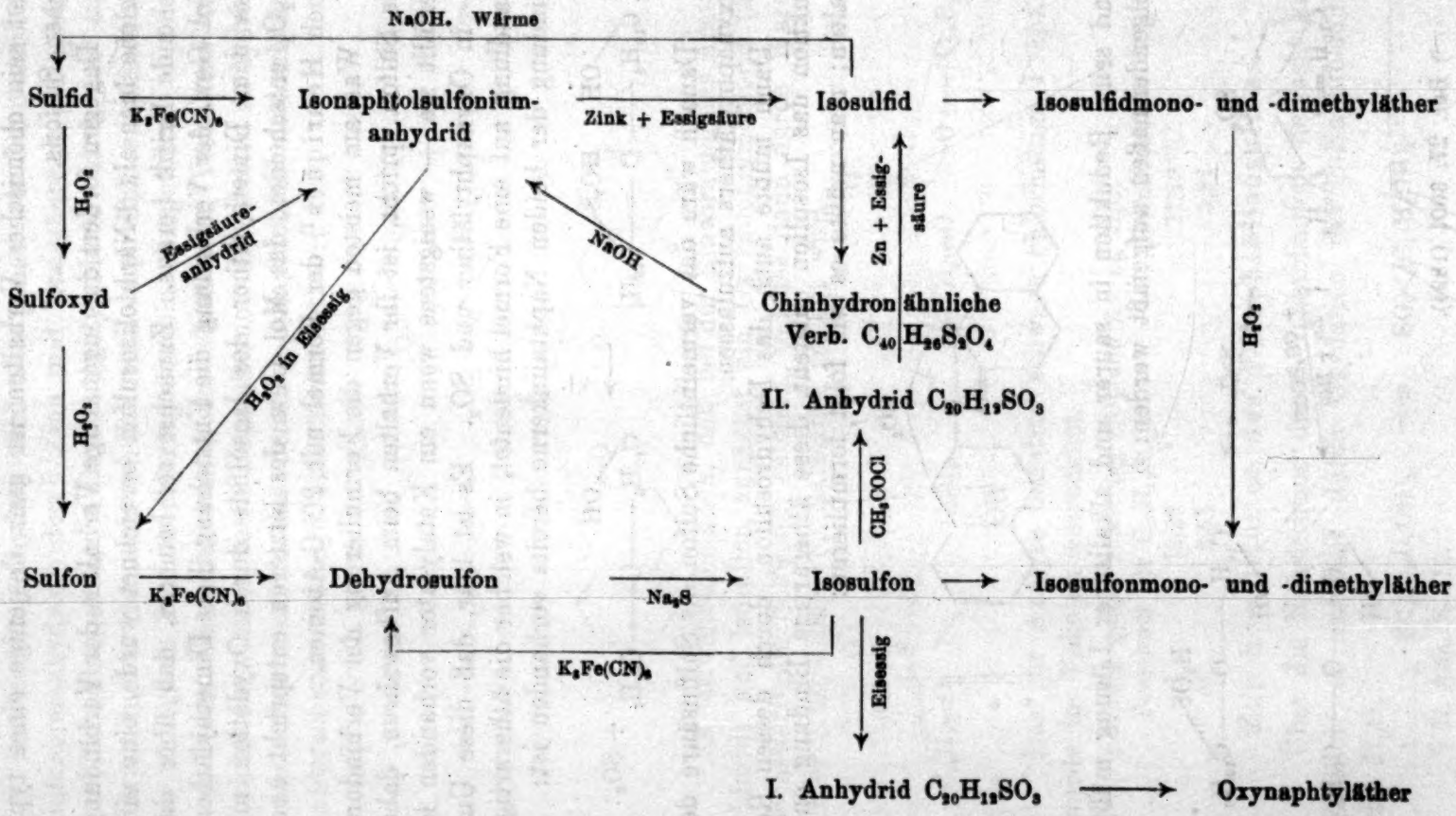
Dann müßte auch das Dehydrosulfon, durch dessen Reduktion das Isosulfon entsteht, diese ätherartige Bindung enthalten; man müßte es wie folgt formulieren:



und seine Reduktion in saurer und alkalischer Lösung müßte folgendermaßen aufgefaßt werden:



[1]) Ber. 27, 3001 (1894).


NaOH. Wärme
Sulfid
$K_3Fe(CN)_6$
Isonaphtolsulfonium-anhydrid
Zink + Essigsäure
Isosulfid
Isosulfidmono- und -dimethyläther
H_2O_2
Essigsäure-anhydrid
NaOH
Zn + Essigsäure
Sulfoxyd
Chinhydron ähnliche Verb. $C_{40}H_{26}S_2O_4$
H_2O_2 in Eisessig
H_2O_2
II. Anhydrid $C_{20}H_{12}SO_3$
CH_3COCl
Sulfon
$K_3Fe(CN)_6$
Dehydrosulfon
Na_2S
Isosulfon
Isosulfonmono- und -dimethyläther
$K_3Fe(CN)_6$
Eisessig
I. Anhydrid $C_{20}H_{12}SO_3$
Oxynaphtyläther

Es kann nicht geleugnet werden, daß sich diese Auffassung den geschilderten Tatsachen gut anpaßt, namentlich wird die ziemlich glatte Bildung von Oxynaphtyläther bei der sauren Reduktion des Dehydrosulfons gut erklärt.

Das Dehydrosulfon reagiert jedoch nicht glatt mit Nitrophenylhydrazin, wie es das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in dem obigen Formelbild verlangt. Aber auch alle anderen Reaktionen des Isosulfons sprechen gegen diese Auffassung; sie seien hier nochmals aufgeführt.

1. Sulfon und Isosulfon werden durch Alkali und Ferricyankalium in dieselbe Verbindung, das Dehydrosulfon, übergeführt.

2. Isosulfon wird durch Acetylchlorid bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Sekunden in eine Verbindung verwandelt, welche bei der gelinden Reduktion in Isosulfid übergeht.

3. Isosulfid wird durch Methylieren und darauffolgende Oxydation mit H_2O_2 in Isosulfondimethyläther übergeführt.

Das Isosulfon muß hiernach als das zum β-Naphtolisosulfid gehörige Sulfon betrachtet werden, und da über die Formulierung des Isosulfids kein Zweifel herrscht — es ist nach den Ausführungen in der I. Abhandlung S. 346 als strukturidentisch mit dem β-Naphtolsulfid zu betrachten — kann auch kein Zweifel über die Formulierung des Isosulfons herrschen; es ist isomer aber stukturidentisch mit dem β-Naphtolsulfon.

Nebenstehend gebe ich noch eine Darstellung des Zusammenhangs der einzelnen Verbindungen, wie er sich im Laufe der Untersuchung ergeben hat.

Über das Schwefelatom;

von

O. Hinsberg.

Die bisherigen Ausführungen in den Abhandlungen über die isomeren β-Naphtolsulfide und Sulfone haben zur Evidenz ergeben, daß deren Isomerie in der Eigenart des Schwefelatoms begründet ist, daß sie als Schwefelisomerie aufzufassen ist. Es ist dies nicht der einzige Fall von Schwefelisomerie; ich habe in früheren Abhandlungen auf andere Beispiele hingewiesen; noch andere sollen am Schluß dieser Betrachtung angeführt werden.

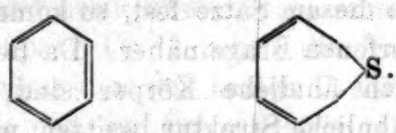
Es erhebt sich nun die Frage, ob es bei dem heutigen Stand der Kenntnisse ratsam und überhaupt möglich erscheint, eine theoretische Begründung für diese Schwefelisomerie zu geben.

Die Frage ist meines Erachtens zu bejahen und es soll im folgenden der Versuch gemacht werden, die verschiedenen Fälle von Schwefelisomerie auf die räumlichen Eigenschaften des Schwefelatoms zurückzuführen. Dabei soll von den Erscheinungen bei den β-Naphtolsulfiden und Sulfonen, wo die Verhältnisse am klarsten liegen, ausgegangen werden. Zuvor sei aber noch einigen anderen Betrachtungen, welche wesentlich an das Thiophen anknüpfen, Raum gegeben.

Thiophen und der Begriff der Ringäquivalenz.

Bekanntlich ist das Thiophen dem Benzol in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften außerordentlich ähnlich und diese Ähnlichkeit erstreckt sich auf die einander entsprechenden Derivate der beiden Körper; sie geht bekanntlich so weit, daß analoge Verbindungen, z. B. Benzoesäure und Thiophencarbonsäure, Zimtsäure und Thienylacrylsäure fast dieselben Schmelz- und Siedepunkte besitzen.

Im Thiophen ist nun eine der Vinylengruppen des Benzols durch ein Schwefelatom ersetzt.[1])



Man kann aus diesem Einzelfall den umfassenden Begriff der Ringäquivalenz ableiten. Ringäquivalent sind solche Atome oder Atomgruppen, welche sich in tertiären Ringen oder Ringsystemen gegenseitig vertreten können, ohne daß eine bedeutende Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften eintritt. Ringäquivalent sind nach den bis heute vorliegenden Tatsachen

—CH=CH— S und Se,

CH≡ und N.

Sucht man nach einer Erklärung für diese Erscheinung der Ringäquivalenz, so leuchtet zunächst ein, daß sie nicht etwa auf einer besonderen chemischen oder physikalischen Ähnlichkeit der ringäquivalenten Gebilde beruht. Vinylen —CH=CH— ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber die isomere Verbindung Acetylen CH≡CH; ebenso ist Schwefel nur als S_2 im Schwefeldampf herstellbar. Acetylen und Schwefeldampf zeigen aber weder physikalische noch chemische Übereinstimmung. Vergleicht man analoge Derivate der beiden Ringäquivalente, z. B. $C_2H_2Br_2$ und SBr_2, so läßt sich auch da keine besondere Ähnlichkeit entdecken. Ganz entsprechende Betrachtungen lassen sich für das Stickstoffatom und die Gruppe CH anstellen.

Man kommt nun einer Erklärung näher, wenn man bedenkt, daß in tertiären Ringen die Anordnung der Atome, die Struktur eine besondere Rolle spielt.

Der physikalische und chemische Charakter der aromatischen Verbindungen ist überwiegend durch ihre Struktur, wie sie in den bekannten Formeln für Benzol, Naphtalin usw. zum Ausdruck kommt, d. h. durch die Anordnung und Bin-

[1]) Die Zweiwertigkeit des Schwefels im Thiophen geht hervor aus der Fähigkeit von Thiophenderivaten zwei O-Atome am Schwefel zu addieren. Ber. 48, 1611 (1915).

dungsweise der Bausteine des aromatischen Moleküls, der Atome, weniger durch die Art derselben, bestimmt.

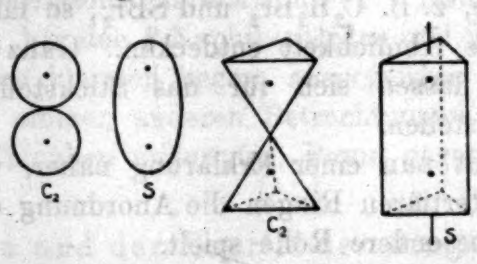
Hält man an diesem Satze fest, so kommt man der Lösung der oben aufgeworfenen Frage näher. Da Benzol und Thiophen so außerordentlich ähnliche Körper sind, müssen sie eine außerordentlich ähnliche Struktur besitzen, mit anderen Worten das Schwefelatom muß in seiner Struktur — oder besser gesagt in seinem Bau, denn der Begriff der Struktur bezieht sich nach dem bisherigen Gebrauch auf Moleküle — Ähnlichkeit mit der Vinylengruppe besitzen, die es ringäquivalent vertreten kann.

Bei der Weiterentwicklung dieses Gedankens ist nun zunächst zu beachten, daß das Schwefelatom elementar ist, daß die Annahme, es sei ähnlich wie Vinylen, aus vier weiteren Atomen zusammengesetzt[1]), demnach abzuweisen ist — hierfür liegen keine Anzeichen vor.

Dagegen müssen, wenn die hier gemachten Betrachtungen zutreffen, Schwefelatom und Vinylengruppe oder vielmehr die Gruppe C_2 — die beiden H-Atome können, als weniger wesentlich am Aufbau des Benzolmoleküls beteiligt, ausgeschaltet werden — etwa folgendes gemeinsam haben.

1. Die Ausdehnung.

Stellt man das Kohlenstoffpaar durch zwei sich berührende Kugeln dar, so ist das Schwefelatom durch ein Ellipsoid darzustellen, daß Längsachse (annähernd) gleich dem doppelten Durchmesser einer Kugel ist.



Wird das Kohlenstoffpaar durch zwei sich mit der Spitze berührende Tetraeder vorgestellt, so entspricht dem die Vorstellung des Schwefelatoms als eines Prismas, dessen Endfläche

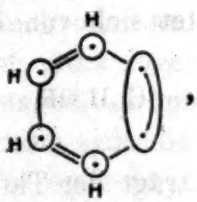
[1]) Etwa als Kohlenstoff-Helium C_2He_2. — Nach moderner Anschauung ist das Schwefelatom, vielleicht wie alle Elementaratome, aus Heliumatomen und elektrischen Atomen zusammengesetzt. Mit dieser Vorstellung ist aber im vorliegenden Falle zunächst nichts anzufangen.

gleich einer Tetraederfläche und dessen Höhe (annähernd) gleich der Höhe der beiden Tetraeder ist.[1])

2. Das Vorhandensein zweier Valenzzentren.

Im Kohlenstoffpaar C=C gehen die Valenzen von zwei Zentren, den Mittelpunkten der beiden C-Atome aus. Analog wird angenommen, daß im Schwefelatom sich zwei Valenzzentren befinden. Sie liegen, wenn man von der Form des Schwefelatoms als Ellipsoid ausgeht, etwa in dessen Brennpunkten, wenn man von der Form des Prismas ausgeht, in der Achse desselben, und zwar in den Mittelpunkten der beiden regelmäßigen Tetraeder, die man über den beiden Grundflächen des Prismas errichten kann. Ihre Entfernung voneinander ist annähernd gleich derjenigen der Mittelpunkte des Kohlenstoffpaares.

Die Formel des Thiophens gestaltet sich unter diesen Voraussetzungen wie folgt:



wobei der Bindestrich innerhalb des durch die Ellipse dargestellten Schwefelatoms andeuten soll, daß sich die freien Valenzkräfte desselben wahrscheinlich nach Art der Partialvalenzen neutralisieren.

Durch diese Vorstellungen wird der Forderung einer Strukturanalogie mit dem Benzol genügt.

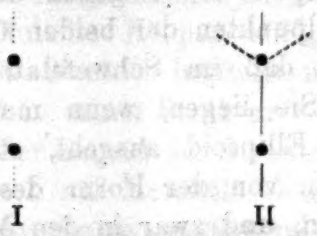
Die Isomerien des β-Naphtolsulfids und seiner Derivate. Die Valenzen des Schwefels.

Ein weiterer Ausbau der eben entwickelten Begriffe über den Bau des Schwefelatoms ergibt sich bei dem Versuch, die Isomeriefälle des β-Naphtolsulfids und Sulfons zu deuten, der Einfachheit halber soll auf eine eingehende Diskussion der sich dabei ergebenden Möglichkeiten verzichtet werden; es

[1]) Die hier gemachten Annahmen werden durch die Größe der Atomvolumina von C (11) und S (22,6) bestätigt. Es ist annähernd $2 V_c = V_s$.

sollen nur diejenigen Vorstellungen angeführt werden, welche sich als die zweckmäßigsten erwiesen haben.

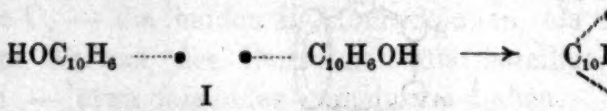
Das zweiwertige Schwefelatom. Die isomeren Sulfide leiten sich von den beiden Formen



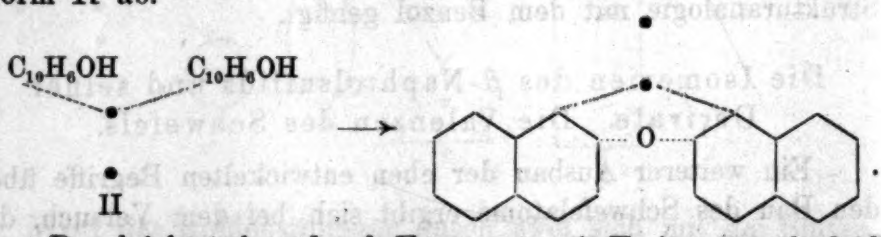
I II

ab. Bei der ersten liegen die Valenzrichtungen in der beide Valenzzentren verbindenden Achse (im folgenden schlechtweg Achse genannt). Bei der zweiten gehen beide Valenzen von einem der Zentren aus, liegen mit der Achse in einer Ebene und bilden mit ihr gleiche Winkel von vorläufig nicht genau zu bestimmender Größe, aber über 90°.

β-Naphtolsulfid leitet sich von Form I ab.



Die Formulierung trägt der Tatsache Rechnung, daß sich das Anhydrid des Naphtolsulfids, das Naphtoxthin, nur schwierig aus ersterem bildet, nämlich bei der Einwirkung von $POCl_3$ bei höherer Temperatur[1]); sie läßt nämlich bei der Anhydridbildung Spannungen infolge des Umbiegens der Valenzrichtungen voraussehen. β-Naphtolisosulfid leitet sich von Form II ab.



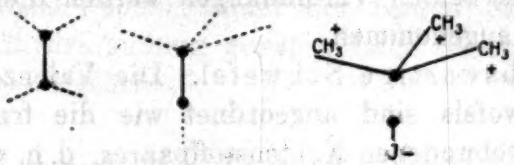
Der leicht (schon durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid) erfolgende Übergang des Isosulfids in sein Anhydrid[2]) wird hier durch die einer Anhydridbildung günstige Richtung der Schwefelvalenzen erklärt.

---

[1]) Mauthner, Ber. 39, 1345 (1906).

[2]) Nolan u. Smiles, Chem. Soc. 103, 347 (1913).

Der vierwertige Schwefel. Die Isomerien des vierwertigen Schwefels leiten sich von zwei Formen ab.



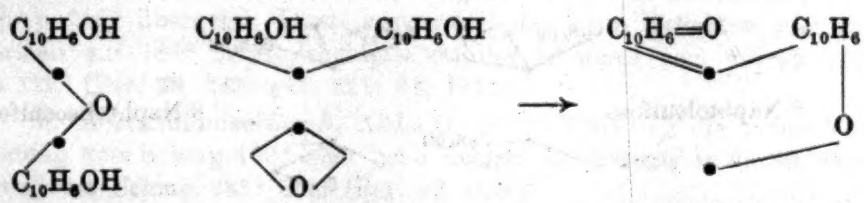
I II III

Bei der ersten (I) gehen je 2 Valenzen von den beiden Valenzzentren aus; die Valenzrichtungen liegen in einer Ebene und bilden gleiche Winkel von über 90° mit der Achse. Es sind die Bedingungen der cis-trans-Isomerie gegeben.

Bei der zweiten Form (II) gehen drei Valenzen von einem Zentrum aus, unter sich und mit der Achse Winkel von 109° 28′ bildend; die vierte Valenz geht von dem anderen Zentrum aus und liegt in der Richtung der Achse. Die vier mit dem Schwefel verbundenen Atome oder Atomgruppen befinden sich in den Ecken eines nicht ganz regelmäßigen Tetraeders; es sind demnach die Bedingungen der optischen Isomerie gegeben.

Von dieser Form leiten sich die Sulfoniumverbindungen ab, bei welchen in der Tat optische Isomerie beobachtet worden ist. Die Sulfoniumverbindungen enthalten bekanntlich drei positive (Alkyl) Gruppen; die vierte Gruppe ist negativ und kann nicht mehr durch Alkyl ersetzt werden. Die vorliegende Theorie erklärt dies durch die Annahme eines polaren Verhaltens der beiden Valenzzentren, derart, daß das eine Zentrum nur negative Bestandteile aufnehmen kann, wenn das andere mit positiven Gruppen (drei Alkylgruppen) beladen ist (III).

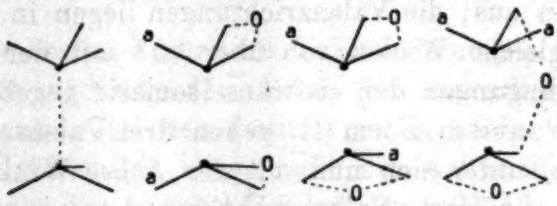
Von den hier näher zu besprechenden vierwertigen Derivaten des β-Naphtolsulfids leitet sich β-Naphtolsulfoxyd von Form I ab.



β-Naphtolsulfoxyd Isosulfoxyd Iso-β-naphtolsulfoniumanhydrid

β-Naphtolisosulfoxyd ist nicht beständig; es geht spontan in das um 1 Mol. Wasser ärmere Isonaphtolsulfoniumanhydrid über. Für die beiden Verbindungen werden die beistehenden Formelbilder angenommen.

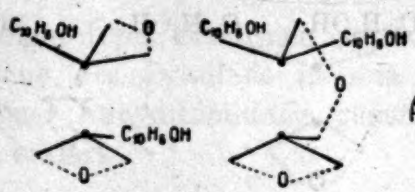
Der sechswertige Schwefel. Die Valenzen des sechswertigen Schwefels sind angeordnet wie die freien Valenzen eines einfach gebundenen Kohlenstoffpaares, d. h. von jedem der beiden Valenzzentren gehen drei Valenzen ab, welche unter sich und mit der Achse Winkel von 109° 28′ bilden (I).



I IIa IIb III

Man sieht leicht, daß sich, die Starrheit des Systems vorausgesetzt, von einem Sulfon SO_2aa folgende Formen (IIa, IIb und III) ableiten lassen.

β-Naphtolsulfon leitet sich von einer der beiden Formen IIa oder IIb ab, wahrscheinlich von IIb, da sich sein Anhydrid, das Naphtoxthindioxyd, nur schwierig bildet. Die IIa entsprechende Modifikation des Sulfons wäre dann unbekannt. Es scheint aber überhaupt fraglich, ob sich die Vertreter der Formen IIa und IIb werden experimentell nebeneinander nachweisen lassen. Wahrscheinlich sind die den zwei Formen entsprechenden Verbindungen so leicht umwandelbar (IIa in IIb oder umgekehrt), daß stets nur die, von den innerhalb des Moleküls wirkenden Kräften[1]), begünstigte Form beständig und experimentell nachweisbar sein wird. Es kann das in die Vorstellung einer wenn auch beschränkten Drehbarkeit der beiden Valenzgruppen um die gemeinsame Achse gekleidet werden.



β-Naphtolsulfon β-Naphtolisosulfon

[1]) Nebenvalenzen; Restaffinitäten.

β-Naphtolisosulfon wird durch Schema III wiedergegeben. Seine Fähigkeit, leicht in Anhydridformen überzugehen, wird durch das nahe Nebeneinander der beiden Naphtolreste und die einer Anhydridbildung günstige Lage der Schwefel-Kohlenstoffbindungen erklärt.

Einwürfe gegen die Theorie. Weitere Fälle von Schwefelisomerie.

Der Haupteinwurf, den man gegen die hier vorgebrachten Raumformeln des Schwefels machen kann, ist wohl der, daß sie sich auf ein geringes Tatsachenmaterial stützen. Hierauf ist zu bemerken, daß die Isomeriefälle der Schwefelverbindungen offenbar ziemlich versteckt liegen und schwer auffindbar sind und dies ist einer der Gründe, welche mich veranlassen, die Theorie jetzt schon zu veröffentlichen; ich nehme an, daß hier, wie schon öfter, die Theorie das Auffinden neuer Tatsachen fördern wird. Außerdem scheint die Sache so zu liegen, daß die raumisomeren Formen der Schwefelverbindungen in vielen Fällen außerordentlich leicht ineinander übergehen, so daß man in Wirklichkeit immer nur eine der Formen, die begünstigte, beobachten wird. Dies gilt besonders für die unorganischen Verbindungen des Schwefels, in denen die eine gewisse Stabilität bedingende C-Valenz fehlt.

Die Fälle, die als Stütze für die Theorie dienen können, d. h. als Schwefelisomerie zu deuten sind, gehören daher auch sämtlich der organischen Chemie des Schwefels an. Ihre Zahl ist übrigens nicht unbeträchtlich; es sind die folgenden:

1. p-Acetaminophenylmercaptan, $CH_3CONH—C_6H_4SH$, tritt in zwei leicht ineinander übergehenden Formen auf, die sich durch Farbe und Schmelzerscheinung unterscheiden (Ber. **39**, 2431).

2. Dithioacetanilid wurde in einer labilen, bei 182° schmelzenden Modifikation erhalten, welche beim längeren Liegen in die stabilere vom Schmp. 216° übergeht. Diese verwandelt sich beim Belichten oder Erwärmen auf 180° in ein ebenfalls stabiles Isomeres vom Schmp. 120° bis 122° (Ber. **39**, 2430; **41**, 627; **43**, 1875).

3. Acetaniliddisulfoxyd, $(CH_3CO—NHC_6H_4SO—)_2$; die labile Verbindung vom Schmp. 190° geht beim Kochen mit Eisessig in die stabilere Form vom Schmp. 233° über (Ber. **42**, 1278).

4. Thiosalicylsäure existiert in zwei, in Farbe und Schmelzpunkt verschiedenen Modifikationen (Ber. **43**, 651).

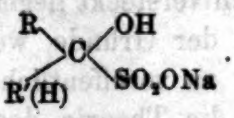
5. Trimethylentrisulfid. Außer der stabilen Form vom Schmp. 216° ist eine labile vom Schmp. 247° dargestellt worden, welche sich auch chemisch von jener zu unterscheiden scheint (dies. Journ. [2] 88, 50).

6. Trimethylentrisulfoxyd. In zwei Formen, einer leicht- und einer schwerlöslichen bekannt (dies. Journ. [2] 89, 549).

7. Diphenylendisulfid (Thianthren). Beim Kochen von Benzol mit Schwefel und $AlCl_3$ entsteht neben Thianthren, dessen Konstitution genau festgestellt ist, eine isomere Verbindung von höherem Schmelzpunkt, über deren Formulierung noch Zweifel herrscht. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ein Fall von Schwefelisomerie vorliegt (Beilstein, II. Erg.-Bd. S. 563).

8. Thianthrendisulfoxyd. Es existieren zwei strukturidentische Formen vom Schmp. 284° bzw. 249° (Ber. 44, 759).

9. Die Natriumbisulfitverbindungen der Aldehyde und Ketone. Man hat diesen Verbindungen bekanntlich früher die Formel von Salzen echter Sulfosäuren zugeschrieben:



Die Auffassung wurde fallen gelassen, nachdem der Nachweis gelungen war, daß zwei Säuren von der Formel CH_4SO_4 existieren, von denen die eine — offenbar die echte Sulfosäure des Methylalkols von der Formel $CH_3\langle^{OH}_{SO_2OH}$ — durch Sulfurieren von Methylalkohol (in Form von Methylschwefelsäure), die andere als Natronsalz durch Anlagerung von Natriumbisulfit an CH_2O entsteht.[1]) Der letzteren Verbindung wurde nun die Formel $CH_2\langle^{OH}_{O.SO_2Na}$ zugeteilt und dementsprechend werden die Natriumbisulfitverbindungen der Aldehyde und Ketone gegenwärtig als Estersalze der schwefligen Säure formuliert. Die neue Formulierung wird im allgemeinen gestützt durch das chemische Verhalten der in Rede stehenden Verbindungen, namentlich ihre leichte Zerlegbarkeit in die Komponenten unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien; es lassen sich aber auch Bedenken gegen sie geltend machen.

Wäre sie richtig, so könnte man erwarten, daß sich auch andere saure Salze zweibasischer Säuren, z. B. Natriumbisulfat an die CO-Gruppe anlagern lassen. Das ist aber nicht der Fall.

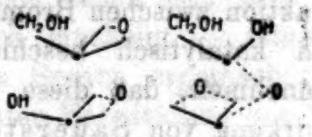
---

[1]) Vgl. Meyer-Jacobson I 1, 2. Aufl., S. 665.

Auf der anderen Seite reagieren diejenigen Säuren, welche — ähnlich wie $NaHSO_3$ — sich an Aldehyde und Ketone anlagern (HCN und H_3PO_2), nicht unter Esterbildung, sondern unter direkter Bindung von C- bzw. P- mit dem Kohlenstoff der Carbonylgruppe. Wie man sieht, steht die bei der Anlagerung von Natriumbisulfit an Aldehyde und Ketone vorausgesetzte Esterbildung ganz ohne Analogien da und man darf daraus schließen, daß die Frage nach der Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfitverbindungen noch nicht eindeutig gelöst ist.

Der Versuch wird daher erlaubt sein, sie auf stereochemischem Wege zu lösen.

Die durch Sulfurieren von Methylalkohol erhaltbare Verbindung ist offenbar die normale Sulfosäure des Alkohols, sie entspricht dem normalen β-Naphtolsulfon und ist daher wie folgt zu formulieren (I):



I II

Ebenso entspricht die Säure des Formaldehyd-Natriumbisulfits dem Iso-β-naphtolsulfon (II). Ihrer leichten Zerfallbarkeit in CH_2O und H_2SO_3 steht zur Seite der spontane Zerfall des Isosulfons in Oxynaphtyläther und SO_2. Dem Schema II entsprechend wären dann die Aldehyd- und Keton-Natriumbisulfite allgemein als Salze einer Isosulfosäure aufzufassen.

Freiburg i/B.

Über das Kaliumdichromat als Urmaß (II);

von

Dr. **G. Bruhns**, Charlottenburg.

Verhalten der Dichromsäure und der gewöhnlichen Chromsäure gegen Jodwasserstoff.

Am Schluß des ersten Teiles dieser Abhandlung[1]) erwähnte ich, daß J. Wagner[2]) der Dichromsäure eine stärker oxydierende Wirkung auf Jodwasserstoff (oder Jodkalium in saurer Lösung) zuschreiben zu dürfen glaubte, als der Chromsäure in den Monochromaten. Wagner beruft sich hierbei auf die von Ostwald[3]) festgestellte Tatsache, daß „Lösungen von Chromsäure (also auch die angesäuerte Lösung des Dichromats) auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff außerordentlich katalytisch beschleunigend einwirken." Man dürfe daher annehmen, daß diese Beschleunigung auch erfolge für die Einwirkung von Sauerstoff, welcher in allen Flüssigkeiten gelöst ist, auf Jodwasserstoff. Da aber das Kaliummonochromat die erhöhte Wirkung des Dichromates nicht zeige, so müsse vermutet werden, daß nur Dichromsäure die beschleunigende Wirkung besitze, die nach Ostwald[4]) in den Lösungen der Chromsäure regelmäßig vorhanden sei, und daß sich bei der Ansäuerung des Monochromates zunächst Monochromsäure (H_2CrO_4) und erst aus dieser durch Abspaltung von Wasser Dichromsäure ($H_2Cr_2O_7$) bilde. Dieser Umwandlungsvorgang müsse dann wohl längere Zeit in Anspruch nehmen, als die Zersetzung der Monochromsäure mit dem Jodwasserstoff und infolgedessen bei dem Monochromat ausbleiben.

Eine Stützung dieser Vermutungen durch Versuche gelang Wagner nicht. Als er nämlich Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt „in üblicher Weise" ansäuerte und erst nach 15 Stunden Jodkalium zusetzte, erhielt er nicht höhere, son-

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 95 (1916).
[2]) Maßanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898, S. 66.
[3]) Z. f. physik. Chemie **2**, 137 (1888).
[4]) Z. f. physik. Chemie **2**, 78 (1888).

dern um 0,4% geringere Wirkungswerte und führte dies (wohl ganz zutreffend) auf das Entweichen von, durch die Einwirkung der Chromsäure auf die Salzsäure frei gewordenem Chlor zurück. Eine Änderung der Leitfähigkeit in mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen von Kaliummonochromat und -dichromat binnen 12 Stunden konnte Wagner nicht beobachten. Warum aber machte er dann nicht auch den in salzsaurer Lösung mißlungenen Versuch nunmehr unter Zusatz von Schwefelsäure? Dabei konnte eine Chlorentwicklung und eine physikalische Änderung nach dem Vorstehenden nicht stören, und es mußte sich also das wahre Ergebnis zeigen. Das aber unterließ er leider.

Überführung von Dichromat in Monochromat.

Ich habe mich zunächst bemüht, diese Lücke auszufüllen, bin jedoch in etwas anderer Weise vorgegangen.

Da in allen Fällen, wenn man angesäuerte Chromatlösungen längere Zeit stehen läßt, eine kleine Zersetzung von Chromsäure möglich erscheint — schon Staub oder die im Wasser enthaltenen Spuren organischer Stoffe, ja sogar eine Selbstzersetzung unter Entwicklung von Sauerstoff könnten sie herbeiführen — so wählte ich zunächst den umgekehrten Weg, wie Wagner, indem ich aus Kaliumdichromat durch Zusatz von Alkali Monochromat herstellte. Hierbei mußte sich also gegebenenfalls eine Verminderung der Jodausscheidung zeigen, und zwar durfte dies mit besonderem Recht bei denjenigen Proben von Kaliumdichromat erwartet werden, die sich als stark überwertig erwiesen hatten.

Reihe IX. Kaliumdichromat (K) in Monochromat verwandelt.

1. Je 30 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) + 1,7 g Jodkalium + 5 ccm 6 n-HCl + 50 ccm etwa 0,1 n-Thiosulfat aus einer Pipette + Rest 0,01 n-Thiosulfat aus einer Bürette. Restverbrauch: 5,0, 5,2, 5,3, im Mittel 5,2 ccm 0,01 n-Thiosulfat.

Mittel: 30 ccm $K_2Cr_2O_7$ (K) = 50,52 ccm $Na_2S_2O_3$.

2. Je 30 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) + 4—5 Tropfen Natronlauge (1 + 2) + 1,7 g Jodkalium + 5,3 ccm 6 n-HCl + 50 ccm 0,1 n-Thiosulfat aus Pipette + Rest 0,01 n-Thiosulfat aus Bürette. (4—5 Tropfen Natronlauge entsprachen 0,3 ccm 6 n-HCl.) Restverbrauch: 5,55, 5,4, 5,25, im Mittel 5,4 ccm 0,01 n-Thiosulfat.

Mittel: 30 ccm K_2CrO_4 = 50,54 ccm $Na_2S_2O_3$.

Es wurde also nach der Neutralisation nicht nur keine Abnahme, sondern sogar eine kleine Erhöhung (um 0,04 %) der Jodausscheidung beobachtet. Bei diesem Versuch wurde die Natronlauge so lange tropfenweise zugesetzt, bis die Färbung der Lösung in reines Hellgelb übergegangen, also nach unseren bisherigen Anschauungen und Kenntnissen alles Dichromat in Monochromat umgewandelt war. Die Ansäuerung geschah dann nach einigen Minuten, und die Messung des ausgeschiedenen Jodes wurde ebenfalls ohne Wartezeit vorgenommen, da Wagner[1]) fand, daß es selbst bei 0,05 n-Dichromatlösung unnötig ist zu warten, wenn man auf 25 ccm derselben 20 ccm Salzsäure „1 : 4" zusetzt. Um dies auch für geringere Zusätze der Säure (die mir zur Verminderung ihres Einflusses auf das zuzusetzende Thiosulfat ratsamer erschienen) nachzuprüfen, führte ich folgende Nebenversuche aus:

Reihe X. Einfluß der Wartezeit bei Messungen von 0,1 n-Chromatlösungen.

Je 30 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung + 1,7 g KJ + 5 ccm 6 n-HCl (diese ist 1 + 1) verbrauchten:

1. ohne Wartezeit (vgl. Reihe IX, 1.!) im Mittel 50 ccm 0,1 n-Thiosulfat + 5,2 ccm 0,01 n-Thiosulfat,
zusammen . . . 50,52 ccm $Na_2S_2O_3$;

2. nach 30 Minuten langem Stehen im Dunkeln 50 ccm 0,1 n + 5,25 ccm 0,01 n,
zusammen . . . 50,525 ccm $Na_2S_2O_3$;

3. nach 40 Minuten langem Stehen im Dunkeln 50 ccm 0,1 n + 5,4 ccm 0,01 n,
zusammen . . . 50,54 ccm $Na_2S_2O_3$;

4. nach 45 Minuten langem Stehen im Dunkeln 50 ccm 0,1 n + 5,3 ccm 0,01 n,
zusammen . . . 50,53 ccm $Na_2S_2O_3$.

Es war also in Reihe IX zulässig, die Messung ohne Wartezeit vorzunehmen, da die nach 30 Minuten beobachtete Erhöhung hier nur 0,01 % ausmachte.

Jedoch ist gegen die Reihe IX etwas anderes einzuwenden. Wie unwahrscheinlich und theoretisch unerklärlich es auch sein mag, daß nach dem Zusatz einer genügenden Menge

[1]) A. a. O. S. 52.

Natronhydrat noch Dichromsäure vorhanden sein könnte, so sollte dennoch durch mehrtägiges Stehenlassen Zeit für eine etwaige Vollendung der Umwandlung gelassen werden.

Mithin wurden je 200.00 ccm der in Reihe V benutzten 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung (K) (für Säuremessung, also 14,71 g/l) in zwei durch genaue Auswägung verglichene 500 ccm-Kolben gebracht. Der eine Kolben blieb (nach Abspülung der Mündung und Wände mit etwas Leitfähigkeitswasser) ohne Zusätze stehen, dem anderen dagegen wurden 67 ccm 0,3 n-Natronlauge, also diejenige Menge hinzugefügt, die zur Umwandlung in Monochromat gerade erforderlich war. Beide Kolben standen wohlverschlossen sechs Tage lang nebeneinander in einem Schrank und wurden dann bei gleicher Wärme mit Leitfähigkeitswasser zu genau 500,00 ccm aufgefüllt. Diese beiden Flüssigkeiten dienten zu den folgenden Versuchen, bei denen beide Lösungen mit einer und derselben Pipette abgemessen wurden.

Reihe XI. Kaliumdichromat (K) sechs Tage nach der Umwandlung in Monochromat gemessen.

1. Je 45 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung + 5 ccm Jodkaliumlösung (21 g KJ zu 50 ccm) + 5 ccm 9,2 n-SO_2; nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde wurden 50 ccm etwa 0,1 n-Thiosulfatlölösung mittels Pipette und dann der Rest 0,1 n-Thiosulfat aus einer sehr fein geteilten kleinen Bürette zusetzt. Restverbrauch: 5,765, 5,745, 5,76, im Mittel 5,757 ccm, mithin

45 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 55,757 ccm $Na_2S_2O_3$.

2. Je 45 ccm K_2CrO_4-Lösung + 5 ccm KJ + 5,2 ccm 9,2 n-SO_2 (0,2 ccm mehr als bei 1., um das zugesetzte NaOH zu neutralisieren); nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde wie bei 1. gemessen. Restverbrauch: 5,715, 5,74, 5,75, im Mittel 5,735 ccm, mithin

45 ccm K_2CrO_4 = 55,735 ccm $Na_2S_2O_3$.

Dies ergibt eine Abnahme bei der Umwandlung des $K_2Cr_2O_7$ in K_2CrO_4 von 0,022 auf 55,7 = 0,039 %. Da jedoch Schwefelsäure die Jodausscheidung langsamer bewirkt, als Salzsäure, und die Wartezeit bei den Messungen verschieden lang war, so wurden sie mit Salzsäure wiederholt, und zwar unter Zusatz von Chlornatrium bei der Dichromatlösung:

3. Je 45 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung + 0,105 g NaCl + 5 ccm KJ-Lösung + 9 ccm 6 n-HCl; nach genau 15 Minuten wurden 50 ccm Thiosulfat mittels Pipette und dann der Rest aus der kleinen Bürette zugesetzt. Restverbrauch: 5,77, 5,77, 5,785, 5,75, im Mittel 5,769 ccm, mithin

45 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 55,769 ccm $Na_2S_2O_3$.

4. Je 45 ccm K_2CrO_4-Lösung + 5 ccm KJ-Lösung + 9,3 ccm 6 n-HCl; nach genau 15 Minuten ebenso gemessen wie bei 3. Restverbrauch: 5,765, 5,745, 5,785, 5,77, im Mittel 5,766 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2CrO_4 = 55{,}766 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .$$

Bei der Ausführung der Messungen unter 3 und 4 sind die entstehenden Mischungen chemisch genau gleich, da durch den Mehrzusatz von je 0,3 ccm 6 n-HCl zu den mit NaOH neutralisierten Lösungen ebensoviel Chlornatrium entsteht, wie zu der ursprünglichen Dichromatlösung in fester Form zugesetzt wurde.

Wie man sieht, verschwindet bei einer so sorgfältigen Durchführung der Messungen der Unterschied zwischen den beiden Lösungen völlig, denn die verbliebene Abnahme von 0,003 ccm auf 55 ccm (= 0,0054 %) liegt innerhalb der Grenze der unvermeidlichen Fehler.

Mit Absicht war zu diesen Versuchen dasjenige Muster von Kaliumdichromat ausgewählt worden, welches den stärksten Überwert zeigte (0,13 % gegen NaCl; siehe Reihe VI, S. 93), bei dem man also vielleicht auch die stärkste Verminderung der Jodausscheidung nach der Umwandlung in Monochromat erwarten durfte. Es trat aber keinerlei Veränderung ein; die von Wagner vermutete höhere katalytische Wirkung der Dichromsäure läßt sich also auch auf diesem Wege nicht nachweisen.

Überführung von Monochromat in Dichromat.

Ich habe es immerhin nicht für überflüssig angesehen, auch die Wirkung der umgekehrten Umwandlung von Kaliummonochromat in Dichromat zu erproben. Hierzu wurde Kaliumchromat von Kahlbaum „für Analyse“ verwendet, und zwar in einer Lösung von 0,100839 n Stärke. Von dieser Lösung wurden je 400,00 ccm in die beiden schon erwähnten 500 ccm-Kolben gebracht. Der eine Kolben blieb wieder ohne Zusätze, während in dem anderen durch Hinzufügung von 13,48 ccm n-HCl die Umwandlung in Dichromat vollzogen wurde. In diesem Zustande blieben beide nebeneinander im Schrank vom 22. September bis zum 9. Oktober, also 17 Tage stehen, dann wurden sie bei gleicher Wärme zu 500,00 ccm aufgefüllt und zu den folgenden Messungen verwendet.

Reihe XII. Kaliumchromat 17 Tage, 5 Monate und 9 Monate nach der Umwandlung in Dichromat gemessen.

1. Je 50 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung + 4 ccm Jodkaliumlösung (21 g KJ zu 50 ccm) + 8,75 ccm 6 n-HCl; nach genau 15 Minuten wurden 40 ccm etwa 0,1 n-Thiosulfat mittels Pipette und dann der Rest 0,01 n-Thiosulfat aus einer Bürette zugesetzt. Restverbrauch: 13,70, 13,68, 13,58, im Mittel 13,66 ccm 0,01 n-Thiosulfat, mithin

$$50 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 41{,}366 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .$$

2. Je 50 ccm K_2CrO_4-Lösung + 4 ccm Jodkaliumlösung + 9 ccm 6 n-HCl; nach genau 15 Minuten ebenso wie unter 1. gemessen. Restverbrauch: 13,67, 13,55, 13,65, im Mittel 13,62 ccm 0,01 n-Thiosulfat, mithin

$$50 \text{ ccm } K_2CrO_4 = 41{,}362 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .$$

Die genau gleiche Zusammensetzung der Mischung während der Jodausscheidung ließ sich in diesem Fall noch einfacher als bei Reihe XI erreichen, indem man lediglich zu der $K_2Cr_2O_7$-Lösung so viel weniger Salzsäure hinzuzufügen brauchte, als sie schon im voraus erhalten hatte, nämlich je

$$\frac{50}{500} \times 13{,}48 \text{ ccm n-HCl} = \text{rund } 0{,}25 \text{ ccm 6 n-HCl}.$$

Es ergibt sich auch hier nur ein Mehrwert des Dichromats von 0,004 auf 41,4 = 0,01 %. Jedoch mußte bei der Umwandlung in der Richtung vom Monochromat zum Dichromat noch mehr Rücksicht, als bei der entgegengesetzten, auf die Möglichkeit genommen werden, daß die Bildung von Dichromsäure in der starken Verdünnung vielleicht erst im Laufe längerer Zeit vor sich geht. Die beiden Chromatlösungen blieben daher noch weiter bis zum 12. Februar des folgenden Jahres, also im ganzen 153 Tage, wohlverstopft nebeneinander im Schranke stehen und wurden dann nochmals in derselben Weise wie unter 1. und 2. gemessen.

3. Je 50 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung ebenso wie unter 1. behandelt. Restverbrauch: 13,97, 13,76, 13,64, im Mittel 13,79 ccm 0,01 n-Thiosulfat, mithin

$$50 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 41{,}379 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .$$

4. Je 50 ccm K_2CrO_4-Lösung ebenso wie unter 2. gemessen. Restverbrauch: 13,85, 13,79, 13,87, im Mittel 13,84 ccm 0,01 n-Thiosulfat, mithin

$$50 \text{ ccm } K_2CrO_4 = 41{,}384 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .$$

Der Unterschied beträgt wiederum nur 0,005 auf 41,4 oder 0,012%, diesmal ist das Dichromat schwächer als das Monochromat, aber die Abweichungen liegen hier wie bei den vorhergehenden Messungen innerhalb der unvermeidlichen Fehler. Höhere Werte für die Dichromsäure sind also auch hier wieder nicht gefunden worden.

Mit den Resten der beiden Lösungen wurde nach Verlauf weiterer 4 Monate abermals eine Vergleichung ausgeführt.

5. Je 45 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung + 9 ccm n-KJ-Lösung + 7,25 ccm 6 n-HCl nach 15 Minuten mit 35 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung mittels Pipette versetzt, dann Rest 0,03 n-Thiosulfatlösung aus einer Bürette. Restverbrauch: 2,97, 3,02, 3,04, im Mittel 3,01 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 35{,}903 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

6. Je 45 ccm K_2CrO_4-Lösung + 9 ccm n-KJ-Lösung + 7,5 ccm 6 n-HCl ebenso wie bei 5. behandelt. Restverbrauch: 3,00, 3,01, 2,99, im Mittel 3,00 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2CrO_4 = 35{,}900 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

Der Unterschied von weniger als 0,01% fällt auch hier wieder in die Fehlergrenze.

Es erscheint daher wohl der Schluß berechtigt, daß von einer stärkeren katalytischen Wirkung der Dichromsäure gegenüber der gewöhnlichen Chromsäure bei derartigen Messungen nicht die Rede sein kann, mithin auch eine Erklärung des an dem Kaliumdichromat beobachteten Überwertes gegen das Kaliummonochromat und gegen zuverlässige Urmaße (Chlornatrium, Oxalsäure) auf diesem Wege nicht zu erlangen ist.

Messungen von Dichromat in sauerstofffreien Lösungen.

Nun hat aber Wagner[1]) bei einigen Versuchen gefunden, daß die von Kaliumdichromat ausgeschiedene Jodmenge sich ganz wesentlich — um 0,7% — vermindert, wenn man vorher den Sauerstoff aus der Lösung durch Einleitung von Kohlensäure austreibt. Diese Herabsetzung ist etwa doppelt so groß, wie der von Wagner (mit dem zu hohen Atomgewicht des

[1]) A. a. O. S. 67.

Chroms!) berechnete Überwert des Kaliumdichromats. Die Atomgewichte spielen allerdings bei der Herabsetzung durch Austreibung des Sauerstoffs keine Rolle, denn es handelt sich ja hierbei nur um die Vergleichung einer und derselben Lösung vor und nach dem Einleiten von Kohlensäure. Wenn aber die beobachtete Herabsetzung, aus der doch auf die Größe der Mitwirkung des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs geschlossen wird, die ihrerseits wieder den Überwert des Dichromats erklären soll, so bedeutend ausfällt, daß sie den Überwert übertrifft, so sollte man meinen, daß auch das Monochromat in saurer Lösung eine ähnliche Erscheinung zeigen müßte. Dies hat jedoch Wagner zu prüfen unterlassen.

Da sich nun im vorigen Abschnitt ergab, daß zwischen der Chromsäure des Dichromats und des Monochromats ein Unterschied in der Jodausscheidung nicht nachzuweisen ist, andererseits aber auch Wagner gefunden hat, daß das Monochromat keinen Überwert zeigt, so stehen wir nach den bisher vorliegenden Ergebnissen vor einem unlösbaren Widerspruch. Ich sah mich daher veranlaßt, auch meinerseits Versuche mit Austreibung des Sauerstoffs aus der Lösung anzustellen.

Wagner säuerte seine Dichromatlösung vor dem Einleiten der Kohlensäure an, und zwar mit Schwefelsäure, da mit Recht zu befürchten war, daß bei Verwendung von Salzsäure Chlor durch den Gasstrom weggeführt werden könnte. Aber es ist nicht einzusehen, weshalb man überhaupt vorher ansäuern muß: dies geschieht viel zweckmäßiger nach der Einleitung, und zwar mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure, da diese beiden so gut wie frei von aufgelöstem Sauerstoff sind und dann ein ganz kleiner Zusatz genügt. Ferner erspart man sich die besondere Behandlung der Jodkaliumlösung mit Kohlensäure dadurch, daß man dieses Salz in fester Form hinzufügt.

Erwägung verdient noch die Frage, wie groß der Einfluß des gelösten Sauerstoffs im ungünstigsten Fall werden kann, und bis zu welcher Grenze daher seine Entfernung getrieben werden muß. Es ist nämlich, wie weiterhin gezeigt werden wird, recht schwierig, die letzten Reste von Sauerstoff aus Wasser durch ein anderes Gas auszutreiben. Bei Zimmerwärme

enthalten 100 ccm mit Luft gesättigtes Wasser etwa 1,2 Ln[1]) Sauerstoff. Nimmt man an, daß 0,1 n-Dichromatlösung ebensoviel Sauerstoff zu lösen vermag, so beträgt dieser mithin 1,2%[2]) des für Oxydation zur Verfügung stehenden Sauerstoffs, man kann also im äußersten Fall 1,2% Überwert des Kaliumdichromats finden. In Wirklichkeit fand ich aber nur höchstens 0,13% Überwert, d. h. es würde sich zutreffendenfalls etwa der zehnte Teil des gelösten Sauerstoffs an der Oxydation des Jodwasserstoffs beteiligt haben. Man darf annehmen, daß dieses Verhältnis sich zum mindesten nicht erhöht, wenn die Verdünnung des Sauerstoffs steigt; namentlich dürfte dies zutreffen, da es sich nur um eine sehr kurze Einwirkungszeit auf den Jodwasserstoff handelt, denn über 99% der die angebliche katalytische Wirkung auslösenden Chromsäure werden augenblicklich zersetzt. Mithin wird es genügen, die Menge des Sauerstoffs auf 0,1 bis 0,2 Ln herabzusetzen, dies entspräche einer Verminderung des Überwertes auf 0,01 bis 0,02%, d. h. zutreffendenfalls einer Herabsetzung der Jodausscheidung des Kaliumdichromates (K) um 0,11 bis 0,12%, die also leicht bemerkbar werden muß.

Um eine derartige Austreibung des Sauerstoffs mit Sicherheit zu erreichen, wurden folgende Vorversuche gemacht. Aus Marmor und verdünnter Salzsäure wurde Kohlensäure entwickelt und diese zur Befreiung von reduzierend wirkenden Verunreinigungen (Schwefelwasserstoff usw.) durch alkalisch

---

[1]) Ln heißt „Liternormal" und bedeutet nach meinem Vorschlage (Z. f. analyt. Chemie 1906, S. 204; Chem.-Ztg. 1915, S. 845; 1916, S. 45 und 71) diejenige Menge Normallösung, hier also n-Thiosulfat, die für 1 Liter verbraucht wird, oder — was dieselbe Zahl ergibt — diejenige Menge Zehntelnormallösung, welche 100 ccm Flüssigkeit entspricht.

[2]) Wagner (a. a. O. S. 53) gibt das Lösungsvermögen des Wassers irrtümlich nur zu 1,3 ccm 0,05 n auf 100 ccm (also 0,65 Ln) bei 15° an. Er verwendete je 25 ccm 0,05 n-Dichromatlösung, 20 ccm 0,2 n-Jodkaliumlösung und 20 ccm Salzsäure (1 : 4), also 65 ccm Flüssigkeit. Nimmt man an, daß alle diese Flüssigkeiten ebenso viel Sauerstoff wie reines Wasser lösen, so beträgt dessen Gesamtmenge $\frac{65}{100} \cdot 1{,}2 =$ rund 0,8 Ln, und vom Oxydationswert des Chromats $\left(\frac{25}{2} = 12{,}5\ \text{Ln}\right)$ etwa 6,5%. Wagner hatte also durch die unnötigen Verdünnungen ein sehr ungünstiges Verhältnis geschaffen.

gemachte Permanganatlösung geleitet. Ließ man das so gereinigte Gas langsam in großen Blasen in Wasser einströmen, so wirkte es auf den Sauerstoff nur sehr wenig austreibend; in $2^1/_4$ Stunden fand nur eine Herabsetzung von 1,30 auf 0,24 Ln statt. Die Sauerstoffbestimmungen wurden nach L. W. Winkler mit den von mir angegebenen Vereinfachungen[1]) ausgeführt, jedoch mit der doppelten Menge Natronlauge, um die eingeleitete Kohlensäure zu binden. Schnelles Einleiten des Gases in großen Blasen bewirkte in 15 Minuten eine Herabsetzung auf 0,26 bis 0,15 Ln. Mit verhältnismäßig geringen Mengen Kohlensäure kommt man aber aus, wenn man sie aus einer sehr feinen Spitze ausströmen läßt, die man fest auf die Mitte des Bodens der mit Wasser gefüllten Flasche aufsetzt. Dss Gas zerteilt sich dann unter lebhaft schnarrendem Geräusch in eine große Anzahl feiner Bläschen, die in gekrümmten Bahnen wirbelnd zur Oberfläche emporsteigen und dem Wasser eine große Berührungsfläche darbieten. Auf diese Weise wurde mit einem Strom, dessen Blasen in der Waschflasche noch bequem gezählt werden konnten, in 15 Minuten die Herabsetzung auf 0,15 Ln, in 20 Minuten auf 0,10 Ln erreicht. Hierbei verwendete ich die zur Sauerstoffbestimmung dienenden Flaschen von ungefähr 120 ccm Inhalt; sie wurden bis zum Überlaufen mit abgestandenem Wasser (teilweise auch mit übersättigtem Wasser aus der Hausleitung) gefüllt und das möglichst dünne Glasrohr eingetaucht. Durch das Emporsteigen und Platzen der Bläschen ging so wenig Wasser verloren, daß die Stopfen nach Zusatz von 1 ccm Natronlauge und 0,5 ccm Mangansulfatlösung noch bequem ohne Luftblase eingesetzt werden konnten. Nach 30 Minuten langem Einleiten ging der Sauerstoffgehalt auf 0,05 bis 0,07 Ln zurück, weitere Fortsetzung nützte dann jedoch nicht mehr, und in keinem Fall gelang es mir, ein völlig sauerstofffreies Wasser herzustellen. Natürlich wurde der Kohlensäureentwickler vorher so lange in Tätigkeit gehalten, bis das während einer Viertelstunde über Natronlauge aufgefangene Gas nur Spuren zurückließ, und nach jedem längeren Stillstand wurde diese Probe wiederholt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1915, S. 845; 1916, S. 45 und 71.

Für die Chromatlösungen mußten größere Flaschen, von etwa 300 ccm Inhalt, verwendet werden, um genügend Raum für die weiteren Zusätze und das Umschütteln bei der Messung zu behalten. Die Mündung dieser Flaschen wurde daher nach Einführung des Zuleitungsrohres mit Watte verschlossen und besonders darauf geachtet, daß auf dieser keine gelben Flecken durch Verspritzen der Lösung entstanden waren; die Möglichkeit, mit einem mäßigen Strom von Kohlensäure auszukommen, erwies sich hierbei als wichtig, und zur Sicherheit wurde die Einleitung meistens auf eine volle Stunde ausgedehnt, so daß auch der Luftraum in den größeren Flaschen völlig mit Kohlensäure gefüllt war. Zur Abspülung des Zuleitungsrohres dienten wenige Tropfen destillierten Wassers, das vorher ebenfalls von Sauerstoff befreit worden war.

Als ich nun auf diese Weise einige Vorversuche anstellte, und zwar mit dem Dichromat B 1, welches gegen Chlornatrium nur einen Überwert von 0,02% ergeben hatte[1]), stellte sich zu meiner Überraschung folgendes heraus:

Reihe XIII. Kaliumdichromat (B 1) vor und nach der Austreibung des Sauerstoffs durch Kohlensäure.

1. Je 30 ccm $K_2Cr_2O_7$ (B 1) in 0,1575 n-Lösung + 1,7 g kryst. Jodkalium (bei dessen Auflösung trat eine etwas dunklere Färbung der Lösung ein) + 5 ccm 11,2 n-HCl wurden genau 1 Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen, dann 45 ccm 0,1 n-Thiosulfat mittels Pipette und der Rest 0,1 n-Thiosulfat aus einer kleinen Bürette zugesetzt. Restverbrauch: 2,02, 2,07, 2,10, im Mittel 2,063 ccm, also

30 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 47,063 ccm $Na_2S_2O_3$.

2. Je 30 ccm $K_2Cr_2O_7$ wurden zuerst mit Kohlensäure gesättigt und dann genau so wie unter 1. angegeben behandelt:

a)	22	Minuten	lang	CO_2	eingeleitet;	Restverbrauch	2,00 ccm
b)	30	„	„	„	„	„	2,00 „
c)	30	„	„	„	„	„	1,99 „
						im Mittel	1,997 ccm, also

30 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 46,997 ccm $Na_2S_2O_3$.

Es ergab sich mithin eine Herabsetzung um 0,066 auf 47 = 0,141%, aber bei einem Dichromat, das fast gar keinen Überwert gegen Chlornatrium besaß.

[1]) Dies. Journ. [2] 93, 94 (1916).

Dies veranlaßte mich, dieselbe Dichromatlösung auch in starken Verdünnungen zu untersuchen, da eine noch weitere Erhöhung des Unterschiedes erwartet werden durfte, wenn

1. die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Sauerstoffs im Verhältnis zur Chromsäure vermehrt und
2. die Reaktionsdauer verlängert wurde, weil Chromsäure bei starker Verdünnung langsamer auf Jodwasserstoff einwirkt.

Reihe XIV. Kaliumdichromat (B 1) in starken Verdünnungen vor und nach der Austreibung des Sauerstoffs durch Kohlensäure.

Je 2 ccm der in Reihe XIII benutzten Dichromatlösung (= 3,15 ccm 0,1 n-Lösung) wurden mittels einer eigens hergestellten Pipette mit sehr feiner Spitze, deren Ablaufmengen nur um 1 mg schwankten, in 11 kleine (120 ccm fassende) und 5 größere (300 ccm) Flaschen eingefüllt und in den kleinen mit 80 ccm, in den großen mit 200 ccm destilliertem Wasser verdünnt. In jede zweite Flasche wurde eine Stunde lang Kohlensäure eingeleitet; im übrigen wurden alle Flaschen mit 0,1 g kryst. Jodkalium, dann die kleinen mit 5 ccm, die großen mit 10 ccm 6 n-HCl versetzt und schon 10 Minuten nach der Ansäuerung mit 0,01 n-Thiosulfat gemessen, um nur die für die katalytische Wirkung der Chromsäure günstigste Zeit auszunutzen. In der Reihenfolge der Füllung mit der Dichromatlösung ergaben die Flaschen folgendes:

	0,01 n-Natr.-Thiosulfat	Nachbl. in 6 Std.	kleine Flaschen ohne CO_2	kleine Flaschen mit CO_2	große Flaschen ohne CO_2	große Flaschen mit CO_2
1.	31,73	+0,03 =	31,76 ccm			
2.	31,73	+0,02 =	31,75 „			
3.[1])	31,73	+0 =		31,73 ccm		
4.	31,42	+0,13 =			31,55 ccm	
5.	(mißglückt)					
6.	31,75	+0 =		31,75 „		
7.	31,79	+0,01 =	31,80 „			
8.	31,77	+0,01 =		31,78 „		
9.	31,80	+0 =	31,80 „			
10.	31,53	+0,05 =				31,58 ccm
11.	31,55	+0,02 =				31,57 „
12.	31,51	+0,07 =			31,58 „	
13.	31,79	+0 =		31,79 „		
14.	31,76	+0 =	31,76 „			
15.	31,79	+0 =		31,79 „		
16.	31,83	+0 =	31,83 „			
		Mittel	31,783 ccm	31,778 ccm	31,565 ccm	31,575 ccm

[1]) In Gegenwart von KJ CO_2 eingeleitet.

Dies ergibt für die kleinen Flaschen bei einer Verdünnung auf etwa 0,01 n-Lösung eine Abnahme nach der Einleitung von Kohlensäure um 0,005 auf 31,7 = −0,016%; für die großen Flaschen bei einer Verdünnung auf etwa 0,0015 n dagegen eine Zunahme um 0,01 auf 31,7 = +0.03%. Statt der erwarteten Erhöhung der katalytischen Wirkung bemerken wir nun also überhaupt keinen sicher feststellbaren Unterschied, denn diese Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Nunmehr erschien es von großer Bedeutung, das am stärksten überwertige Kaliumdichromat (K) mit Kohlensäure zu prüfen. Dieser Versuch wurde mit möglichst großen Dichromatmengen durchgeführt, um die Fehlergrenzen herabzudrücken.

Reihe XV. Kaliumdichromat (K) in 0,1 n-Lösung vor und nach der Austreibung des Sauerstoffs durch Kohlensäure.

Es wurde eine Auflösung von 4,9033 g/l $K_2Cr_2O_7$ (K) hergestellt.

1. Je 99,95 ccm dieser Lösung + 3,4 g festes Jodkalium + 10 ccm 6 n-HCl wurden nach kurzem Mischen mit 100 ccm Thiosulfatlösung (etwas verdünnter als 0,1 n) mittels Pipette versetzt, dann mit 4 ccm Jodzinkstärkelösung und mit 0,01 n-Thiosulfatlösung aus einer Bürette. Restverbrauch: 4,8, 5,1, 4,65, im Mittel 4,85 ccm 0,01 n, mithin

100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) = 100,515 ccm $Na_2S_2O_3$.

2. Je 99,95 ccm derselben Dichromatlösung wurden mit Kohlensäure gesättigt, die mit alkalischer Permanganatlösung gewaschen war, dann mit 3,4 g festem Jodkalium + 10 ccm 6 n-HCl versetzt und weiter verfahren wie bei 1. Restverbrauch:

Nach 45 Minuten langem Einleiten 4,8 ccm 0,01 n-Thiosulfatlösung,
„ 70 „ „ „ 4,8 „ 0,01 n- „
„ 80 „ „ „ 4,6 „ 0,01 n- „

im Mittel also 4,73 ccm 0,01 n-Thiosulfatlösung, woraus sich berechnet

100 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ (K) = 100,523 ccm $Na_2S_2O_3$.

Hier wurde auch noch eine Überführung des Dichromats in Monochromat angefügt wie folgt:

3. 99,95 ccm derselben Dichromatlösung wurden mit reinem Kalihydrat versetzt, bis hellgelbe Färbung eingetreten war, dann 3,4 g festes

Jodkalium und nach dessen Auflösung 10,5 ccm 6 n-HCl zugesetzt und weiter wie unter 1. verfahren. Restverbrauch: 4,85 ccm 0,01 n-Thiosulfatlösung, mithin

$$100 \text{ ccm } 0{,}1 \text{ n-}K_2CrO_4 = 100{,}535 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .$$

Es ergibt sich wieder keine Abweichung zwischen Dichromat und aus diesem erzeugtem Monochromat, und durch die Einleitung von Kohlensäure ist nur eine Verminderung der Jodausscheidung um 0,012% eingetreten, die innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Überblickt man die in den Reihen XIII bis XV aufgeführten Versuche (die übrigens mit denselben Ergebnissen wiederholt worden sind), so ist festzustellen:

1. daß allerdings bei der Einleitung von Kohlensäure in Dichromatlösungen eine erhebliche Verminderung des Jodausscheidungsvermögens eintreten kann, aber nicht immer eintritt;

2. daß diese Verminderung in keinem Zusammenhang mit dem Überwert des Dichromats steht, denn

a) sie betrug 0,14% bei einem Dichromat von nur 0,03% Überwert und

b) sie betrug 0,01% bei einem Dichromat von 0,13% Überwert, beide Male in 0,1 n-Lösungen;

3. die Verminderung verschwand, wenn die Dichromatlösung stark verdünnt wurde.

Nach alledem kann wohl von einer regelmäßigen katalytischen Einwirkung der Chromsäure auf Jodwasserstoff und gelösten Sauerstoff unter den hier vorliegenden Verhältnissen nicht mehr gesprochen werden. Es ist zwar nicht zu verkennen, daß bei Gegenwart der Kohlensäure in allen drei Versuchsreihen gleichmäßigere Ergebnisse erhalten wurden, aber dies erklärt sich wohl schon ausreichend durch die Erhöhung des Säurewertes der Mischung; zu diesem trug die Kohlensäure nicht unerheblich bei, weil die Menge der zugesetzten Salzsäure absichtlich möglichst gering gehalten wurde, um deren zersetzende Wirkung auf das Jodkalium, das Thiosulfat und das Tetrathionat einzuschränken.[1])

[1]) Über die richtige Wahl der Salzsäuremenge ergibt sich das Nähere aus dem Anhang zu dieser Abhandlung.

Die Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen des Überwertes mancher Kaliumdichromatproben werde ich in einer dritten Abhandlung vorlegen.

Anhang.

Zeitdauer der Jodausscheidung durch stark verdünnte Chromatlösungen.

Bereits Zulkowski[1]) hat darauf hingewiesen, daß die Einwirkung verdünnter Chromsäurelösungen auf Jodwasserstoff nicht augenblicklich vor sich geht, sondern zu ihrer Vollendung einer gewissen Zeitdauer bedarf. Leider ist dabei jedoch die Hauptsache vergessen worden, nämlich eine Angabe über die Stärke und Menge der zugesetzten Säuren, von denen die Schnelligkeit der Umsetzung wesentlich abhängt. Auch bezüglich des Jodkaliums finde ich (a. a. O. S. 355) nur die Angabe: „Die Konzentration der Jodkaliumlösnng war derart, daß 5 ccm derselben für 20 ccm Chromlösung gerade hinreichten". Schwefelsäure wandte Zulkowski wahrscheinlich verdünnt an, weil er hinzufügt, er wisse sehr wohl, „daß Jodwasserstoff die Schwefelsäure im konzentrierten Zustande reduziere". Mithin wird er Salzsäure wohl in rauchender Stärke benutzt haben; auch dies erscheint unzweckmäßig, weil die Abmessung lästig ist. Es mag sein, daß es auf derartige Maßregeln zurückzuführen ist, daß seine gleichartigen Versuche teilweise sehr schlecht übereinstimmen und einige sogar der Glaubwürdigkeit entbehren, es sei denn, daß die angewendete Säuremenge überhaupt zuweilen nicht ausgereicht hat.

Trotz der vielfachen Empfehlung und Anwendung des Zulkowskischen Verfahrens war im Jahre 1904, als ich dieses für die Bestimmung kleiner Mengen Schwefelsäure in Wassern[2]) benutzen wollte, keine Angabe in der Literatur über die Zeitdauer bis zur Vollendung der Jodausscheidung in sehr starken Verdünnungen zu finden, und ich stellte daher einige Versuche

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 103, 351—363 (1868).
[2]) Z. f. analyt. Chemie 1906, S. 573.

darüber an. Da die Veröffentlichung damals unterblieben ist, so hole ich sie jetzt nach.

Reihe XVI. Zeitdauer der Jodausscheidung durch stark verdünntes Dichromat.

I. Je 2 ccm Kaliumdichromatlösung (0,135 n) + 40 ccm Charlottenburger Leitungswasser + 1 ccm 0,5 n-Jodkaliumlösung + 2 ccm 9,2 n-Schwefelsäure (1 + 3) wurden in einer Glasstopfenflasche gemischt und nach der angegebenen Zeitdauer mit ungefähr 0,01 n-Thiosulfatlösung und Jodzinkstärkelösung gemessen. Es wurden verbraucht:

	sofort	Nachbläuung in 1 St.	Nachbl. bis zum nächsten Morgen	Summe
Nach 5 Min. Wartezeit	25,45	+1,50	+0,20	= 27,15 ccm
„ 15 „ „	26,40	+0,70	+0,05	= 27,15 „
„ 20 „ „	26,70	+0,45	+0,05	= 27,20 „
„ 25 „ „	26,80	+0,35	+0,05	= 27,20 „
„ 30 „ „	26,95	+0,20	+0,05	= 27,20 „

II. Je 2 ccm Dichromat + 40 ccm Leitungswasser + 1 ccm Jodkalium + 3 ccm 6 n-Salzsäure (1 + 1) ergaben:

	sofort	Nachbl. in 1 Stunde	Nachbl. bis zum nächsten Morgen	Summe
Nach 3 Min. Wartezeit	26,90	+0,05	+0,10	= 27,15 ccm
„ 10 „ „	27,15	+0	+0,05	= 27,20 „
„ 15 „ „	27,10	+0	+Spur	= 27,10 „
„ 23 „ „	27,10	+0	+Spur	= 27,10 „
„ 30 „ „	27,10	+0	+Spur	= 27,10 „

Schwefelsäure und Salzsäure sind hier in gleichwertigen Mengen verwendet worden, und es zeigt sich, daß die letztere bedeutend schneller wirkt. Dies Ergebnis entspricht der von Ostwald[1]) aufgestellten Reihe der Säurestärken, in der für Salzsäure = 100 der Schwefelsäure nur eine Stärke von 69,4 (für die Beschleunigung von Oxydationsvorgängen) bzw. 74 (für die Leitfähigkeit) zukommt. Ostwald hat übrigens auch die Einwirkung der Säuren auf Chromsäure und Jodwasserstoff gemessen und dabei das Stärkeverhältnis der oben benutzten beiden Säuren wie 100 zu 61 gefunden; jedoch sind seine

[1]) Z. f. physik. Chemie 2, 127 (1888).

Messungen absichtlich so angestellt, daß die Vollendung der Jodausscheidung nicht angestrebt, sondern im Gegenteil vermieden wurde, und sie können somit zur Beantwortung der hier vorliegenden Frage nicht benutzt werden.

Nun ist aber Meineke in seiner Abhandlung über das Atomgewicht des Chroms[1]) zu dem entgegengesetzten Ergebnis gekommen, denn er sagt (a. a. O. S. 346) „Nach Zulkowski werden verdünnte Chromsäurelösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure durch Jodkalium erst nach längerer Einwirkung vollständig reduziert. Es war somit zu befürchten, daß die zu messende Jodmenge durch Oxydation von Jodwasserstoff vermehrt wird. Die Reaktion erfolgt aber sofort vollständig, wenn man das drei- bis vierfache der knapp erforderlichen Jodkaliummenge und zum Ansäuern Schwefelsäure verwendet. Salzsäure wirkt erheblich langsamer, und noch langsamer Phosphorsäure oder organische Säuren."

Da hierin außer dem Widerspruch auch die Frage berührt wird, die gerade bei der Messung sehr verdünnter Chromsäurelösungen von großer Wichtigkeit werden kann, nämlich die Oxydation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Flüssigkeit oder der Luft, so habe ich 1904 noch die folgenden Versuche angestellt, um über die Vollständigkeit und Gleichmäßigkeit der Jodausscheidung durch Schwefelsäure und Salzsäure zu einem klaren Ergebnis zu gelangen.

Als Ausgang diente einerseits eine Dichromatlösung von etwa 0,1 n Stärke, andererseits eine seit Monaten hergestellte Natriumthiosulfatlösung, die ebenfalls ungefähr 0,1 n stark war; beide wurden in passender Weise verdünnt, wie noch näher anzugeben ist. Da die anzustellenden Versuche wegen ihrer großen Zahl eine Reihe von Tagen in Anspruch nehmen mußten, lag mir natürlich daran, daß die Ausgangslösungen unverändert blieben. Bei der Dichromatlösung ist dies auch nicht zu bezweifeln. Bezüglich der Unveränderlichkeit der (neutralen) Thiosulfatlösung verließ ich mich damals auf die Angabe von Treadwell[2]), daß derartige Lösungen nur anfänglich eine Verminderung ihres Wertes durch den Einfluß der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 261, 339 (1891).
[2]) Quantitative Analyse, 2. Aufl. 1903, S. 447.

Kohlensäure des Wassers erfahren, dann aber, und zwar schon nach einer Woche, sich unverändert halten. Ich fand mich hierin jedoch getäuscht; denn die in der fast gefüllten Aufbewahrungsflasche klar gebliebene Flüssigkeit trübte sich mehr und mehr, je öfter die Flasche zur Entnahme geöffnet wurde, und als ich, durch diese Erscheinung stutzig gemacht, den Wert in Abständen von je einigen Tagen wiederholt feststellte, ergab sich folgendes:

Je 25 ccm Thiosulfatlösung wurden zu 250 ccm verdünnt (in dieser Stärke verwendete ich die Flüssigkeit zu den unten folgenden Chromatmessungen); davon verbrauchte man für je 10 ccm sogenannter weißer Jodlösung[1]) folgende Mengen der Thiosulfatlösung:

		(andere Jodlösung)
am 28. Mai	22,17 ccm	
„ 30. Mai	22,25 „	
„ 5. Juni	22,32 „	
„ 6. Juni	22,33 „	
„ 7. Juni	22,36 „	42,65 ccm
„ 9. Juni	22,37 „	42,68 „
„ 12. Juni		42,81 „
„ 21. Juni		43,00 „

[1]) Eine farblose Auflösung von Jod in Natronlauge, oder auch in Borax und Natronlauge, die bei ausreichender Alkalität unveränderlich ist und in diesem Zustande sich als ein sehr bequemes und sicheres Mittel erwies, um den Wert der Lösungen bzw. dessen Veränderungen festzustellen. Man bereitet sie leicht von den ausgeschiedenen Jodrückständen, indem man das Jod mit Wasser gut auswäscht und es dann in verdünnter Natronlauge auflöst, solange noch Entfärbung eintritt. Danach setzt man sicherheitshalber noch etwas Lauge hinzu und bewahrt die Flüssigkeit in braunen Flaschen auf. Wird sie angesäuert, so scheidet sich bekanntlich die ganze Jodmenge wieder aus, und zwar so gut wie augenblicklich, denn nach der Messung mit Thiosulfat treten keine Nachbläuungen ein, so daß also über den Endpunkt der Messung eine Unsicherheit nicht entsteht. Derartige Lösungen haben mir seit Jahren ausgezeichnete Dienste geleistet und sind den braunen Jodlösungen, bei denen die Verdunstung von Jod nie ganz vermeidbar ist, weitaus vorzuziehen. Wenn man die Messungen in Flaschen (nicht in Kolben oder gar Schalen) vornimmt und die Thiosulfatlösung unverzüglich nach der Ansäuerung der weißen Jodlösung an der Wandung hinabfließen läßt (um etwaigen Joddampf zu binden), so braucht man bei der Herstellung oder Messung Jodkalium nicht hinzuzufügen.

Der Verbrauch ist hiernach während der Beobachtungszeit gleichmäßig gestiegen, und sein Wert für jeden Tag konnte somit auf denjenigen des Anfangstages der Chromatmessungen (den 23. Mai) umgerechnet werden. Unter Berücksichtigung dieser Ausgleichung ergaben sich die in den nachfolgenden vier Reihen zusammengestellten Werte. Vorher sei noch bemerkt, daß von der Chromatlösung jedesmal 25,00 ccm zu 1100,0 ccm, und von der Thiosulfatlösung je 25,00 ccm zu 250,00 ccm aufgefüllt wurden. Die zu jedem Versuch angewendeten 50,00 ccm der verdünnten Dichromatlösung entsprechen also 1,136 ccm 0,1 n-Lösung, oder die Stärke der Verdünnung beträgt 0,002272 n für $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$. Gemessen wurde in Glasstopfenflaschen, die bei länger als 15 Minuten dauernden Wartezeiten in einer sehr dunklen Zimmerecke, während der länger als 6 Stunden dauernden Zeiten aber in völligem Dunkel (im Trockenschrank) standen. Von dem Jodkalium wurde jeden Tag eine frische 0,5 n-Lösung hergestellt, da sich bei längerem Stehen, selbst im Halbdunkel, eine ganz leichte gelbliche Färbung bemerkbar machte. Die Nachbläuungen (in den Spalten „Nb" verzeichnet) wurden nur einmal festgestellt, und zwar bei den geringen Säurezusätzen in 12 bis 18 Stunden (am folgenden Tage), bei den höheren nach 6 Stunden. Weitere geringe Nachbläuungen kamen nur bei den Anfangsgliedern der ersten Spalte sämtlicher Reihen und bei dem ersten Gliede der zweiten Spalte der ersten beiden Reihen vor. Die Menge des zugesetzten Jodkaliums war so bemessen, daß sie bei den Reihen XVII und XVIII reichlich doppelt so groß (nämlich 2,5 ccm 0,1 n auf 1,136 ccm 0,1 n-Chromat), bei den Reihen XIX und XX aber etwa 4,5 mal so groß, wie die nach der Berechnung lediglich zur Jodausscheidung erforderliche war. Mit noch größeren Mengen ist nur die Reihe XXI unter Verwendung von Schwefelsäure ausgearbeitet worden, um die später zu erörternden Erscheinungen aufzuklären.

Da die Stärken der beiden angewendeten Säuren sich annähernd wie 2 zu 3 verhalten, so geht aus der Vergleichung der ersten Spalten dieser 4 Reihen hervor, daß 6 n-Salzsäure ungefähr ebenso schnell wirkt, wie 9,2 n-Schwefelsäure, mithin letztere nur etwa 67 % der Wirkungskraft der Salzsäure be-

sitzt, wie auch Ostwald fand. Die (durch Zahlenangaben nicht belegte) Behauptung Meinekes, daß Schwefelsäure schneller wirke, ist somit für stark verdünnte Chromatlösungen nicht zutreffend.

Reihe XVII. Dichromat stark verdünnt mit der doppelten Menge Jodkalium und mit Schwefelsäure zersetzt.

Je 50 ccm Kaliumdichromat (= 1,136 ccm 0,1 n-Lösung) + 0,5 ccm 0,5 n-Jodkalium + 9,2 n-Schwefelsäure verbrauchten (etwa 0,01 n-) Thiosulfat:

nach	9,2 n-Schwefelsäure											
	1 ccm		2 ccm		3 ccm		4 ccm		5 ccm		6 ccm	
	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb
5 Min.	—	—	8,47	11,74	10,89	11,86	11,69	12,03	11,82	12,02	11,89	11,95
10 „	4,86	11,28	10,31	11,88	11,58	11,93	11,87	11,99	11,86	11,96	11,90	11,96
15 „	—	—	10,91	11,89	11,82	11,96	11,86	11,96	11,89	11,98	11,88	11,93
20 „	7,49	11,81	11,26	11,90	11,83	11,93	11,89	11,96	11,89	11,97	11,92	11,97
25 „	—	—	11,55	11,93	11,89	11,92	11,89	11,97	11,87	—	11,89	11,94
30 „	8,50	11,62	11,63	11,94	11,90	11,94	11,89	11,94	11,90	11,98		
35 „	—	—	11,67	11,93	11,87	11,91	11,89	11,93	11,87	11,94		
40 „	9,19	11,63	11,75	11,87	11,92	11,94	—	—	—	—		
50 „	10,04	11,88	11,85	11,94	—	—	—	—	—	—		
60 „	10,40	11,71	11,84	11,90	—	—	—	—	—	—		
70 „	—	—	11,80	11,87	—	—	—	—	—	—		
75 „	10,81	11,86	—	—	—	—	—	—	—	—		
80 „	—	—	11,83	11,89	—	—	—	—	11,88	11,91		
90 „	11,10	11,81	—	—	—	—						
105 „	11,40	11,90	—	—	—	—						
130 „	—	—	11,90	11,93	—	—						
135 „	11,54	11,89	—	—	—	—						
140 „	—	—	—	—	11,89	—						
3 Std.	11,76	11,89	—	—	—	—						
4 „	11,82	11,87	—	—	—	—						
7 „	11,85	11,89	—	—	—	—						
8 „	—	—	—	—	11,90	—						
10 „	11,86	11,88	—	—	—	—						
22 „	—	—	—	—	11,85	11,91						
33 „	—	—	—	—	11,88	11,90						
46 „	—	—	—	—	11,83	11,90						

Reihe XVIII. Dichromat stark verdünnt mit der doppelten Menge Jodkalium und mit Salzsäure zersetzt.

Je 50 ccm Kaliumdichromat (= 1,136 ccm 0,1 n-Lösung) + 0,5 ccm 0,5 n-Jodkalium + 6 n-Salzsäure verbrauchten (etwa 0,01 n-) Thiosulfat:

nach	6 n-Salzsäure									
	1 ccm		2 ccm		3 ccm		4 ccm		5 ccm	
	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb
5 Min.	—	—	8,59	11,74	10,79	11,86	11,58	11,87	11,79	11,89
10 „	4,41	10,99	10,38	11,89	11,68	11,92	11,78	11,87	11,88	11,90
15 „	—	—	11,08	11,90	11,77	11,89	11,79	11,87	11,83	11,86
20 „	6,66	11,18	11,38	11,88	11,84	11,89	11,86	11,89	11,84	11,85
25 „	—	—	11,63	11,93	11,80	11,88	11,82	11,89	11,82	11,83
30 „	8,08	11,31	11,69	11,87	11,87	11,92	11,82	11,86	11,89	11,90
35 „	—	—	11,74	11,88	11,84	11,91	11,89	11,92	11,89	11,90
40 „	9,05	11,45	11,74	11,85	11,85	11,88	11,85	11,88		
45 „	—	—	11,81	11,91	11,82	11,86	11,85	11,89		
50 „	9,47	11,53	11,81	11,89	11,84	11,90				
55 „	—	—	11,80	11,86						
60 „	10,00	11,61	11,83	11,88						
65 „	—	—	11,85	11,89						
70 „	10,42	11,68	11,83	11,89						
80 „	10,69	11,69								
90 „	11,04	11,77								
100 „	11,24	11,84								
110 „	11,34	11,83								
120 „	11,40	11,83								
7½ Std.	11,81	11,85								
9 „	11,82	11,87								
24 „	11,85	11,87								
29 „	11,78	11,86								
46½ „	11,81	11,85								
78 „	11,81	11,84								
97 „	11,77	11,81								

Reihe XIX. Dichromat stark verdünnt mit der vierfachen Menge Jodkalium und Schwefelsäure zersetzt.

Je 50 ccm Kaliumdichromat (= 1,136 ccm 0,1 n-Länge) + 1,0 ccm 0,5 n-Jodkalium + 9,2 n-Schwefelsäure verbrauchten (etwa 0,01 n-) Thiosulfat:

nach	9,2 n-Schwefelsäure									
	1 ccm		2 ccm		3ccm		4 ccm		5 ccm	
	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb
5 Min.	5,57	11,42	10,68	11,90	11,79	11,98	11,89	11,93	11,93	11,95
10 „	7,81	11,63	11,67	11,94	11,90	11,94	11,91	11,94	11,93	11,95
15 „	9,18	11,67	11,86	11,97	11,92	11,94	11,92	11,95	11,96	11,97
20 „	10,14	11,79	11,87	11,92	11,91	11,94	11,91	11,94	11,91	11,93
25 „	10,75	11,83	11,83	11,92						
30 „	10,96	11,81	11,88	11,95						
35 „	11,26	11,88	11,87	11,93						
40 „	11,44	11,88								
45 „	11,55	11,88								
50 „	11,57	11,87								
55 „	11,67	11,89								
60 „	11,73	11,92								
65 „	11,80	11,93								
70 „	11,76	11,89								
75 „	11,79	11,90								
80 „	11,78	11,90								
53 Std.	11,86	11,89								
74 „	11,86	11,89								
148 „	11,84	11,88								

Reihe XX. Dichromat stark verdünnt mit der vierfachen Menge Jodkalium und Salzsäure zersetzt.

Je 50 ccm Kaliumdichromat (= 1,136 ccm 0,1 n-Lösung) + 1,0 ccm 0,5 n-Jodkalium + 6 n-Salzsäure verbrauchten (etwa 0,01 n-) Thiosulfat:

nach	6 n-Salzsäure									
	1 ccm		2 ccm		3 ccm		4 ccm		5 ccm	
	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb
5 Min.	—	—	10,79	11,91	11,80	11,91	11,89	11,91	11,86	11,91
10 „	7,44	11,71	11,59	11,93	11,84	11,91	11,90	11,92	11,87	11,91
15 „	—	—	11,81	11,91	11,88	11,91	11,88	11,90	11,88	11,92
20 „	9,80	11,81	11,88	11,93	11,87	11,91	11,90	11,92	11,85	11,90
25 „	—	—	11,86	11,90	—	—	—	—	—	—
30 „	10,80	11,82	11,86	11,90	11,89	11,91	—	—	—	—
35 „	—	—	11,89	11,93	—	—	—	—	—	—
40 „	11,32	11,86	11,86	11,91	—	—	—	—	—	—
45 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50 „	11,59	11,90	—	—	—	—	—	—	—	—
55 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60 „	11,72	11,93	—	—	—	—	—	—	—	—
65 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70 „	11,77	11,90	—	—	—	—	—	—	—	—
75 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80 „	11,78	11,88	—	—	—	—	—	—	—	—
85 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90 „	11,87	11,93	—	—	—	—	—	—	11,91	11,94
98 „	—	—	—	—	11,89	11,93	—	—	—	—
135 „	11,86	11,90	—	—	—	—	—	—	—	—
177 „	—	—	—	—	11,90	11,94	—	—	—	—
200 „	—	—	—	—	—	—	—	—	11,91	11,94
270 „	—	—	—	—	11,90	11,92	—	—	—	—
275 „	—	—	—	—	—	—	—	—	11,90	11,92
4¾ Std.	11,86	11,91	—	—	—	—	—	—	—	—
5 „	11,88	11,93	—	—	—	—	—	—	—	—
12 „	—	—	—	—	11,92	11,95	—	—	11,90	11,91
22½ „	11,85	11,87	—	—	—	—	—	—	—	—
36 „	—	—	—	—	—	—	—	—	11,90	11,92
54 „	11,85	11,88	—	—	—	—	—	—	—	—

Will man mit 10 Minuten Wartezeit ausreichen, so muß man auf 50 ccm Chromatlösung

wenigstens	4 ccm	9,2 n-Schwefelsäure	und	0,5 ccm	0,5 n-Jodkalium	oder
„	3 „	„	„	1,0 „	„	oder
„	5 „	6 n-Salzsäure	„	0,5 „	„	oder
„	3 „	„	„	1,0 „	„	

verwenden. Nachbläuungen im Dunkeln treten in geringem Grade auch ein, wenn man die Messung erst nach tagelangem Stehenlassen der Mischungen vornimmt: ein Zeichen, daß die Umsetzung überhaupt nicht völlig zu Ende kommt, wenn das in Freiheit gesetzte Jod nicht fortgeschafft wird.

Dies beweist auch die Wertbestimmung der angewendeten Thiosulfatlösung. Am 7. Juni entsprachen 42,65 ccm dieser Lösung 40,30 ccm einer durch Abwägung von chemisch reinem, krystallisiertem und trockenem Thiosulfat hergestellten 0,01 n-Lösung.[1]) Rechnet man dies auf ihren Wert vom 23. Mai um, so ergibt sich, daß die angewendeten 50 ccm Dichromatlösung **11,92** ccm der Thiosulfatlösung entsprechen. Dieser Betrag wurde aber bei der ersten Messung selbst nach den längsten Aufbewahrungen im Dunkeln nicht voll erreicht, dagegen nach der Fortnahme des ausgeschiedenen Jodes (also bei der Messung der Nachbläuungen) häufig überschritten, und zwar namentlich bei Verwendung größerer Mengen Schwefelsäure. Die Ursache dieser Überschreitungen wird durch die Versuchsreihe XXI klargelegt, bei welcher dieselbe Dichromatlösung, wie in den Reihen XVII bis XX, zur Messung aber eine genaue 0,01 n-Thiosulfatlösung verwendet wurde.

---

[1]) Das hierzu verwendete Thiosulfat war von Kahlbaum als völlig rein („für Analyse“ mit Garantieschein) bezogen und erwies sich als genau gleichwertig (Wägungen auf Luftleere bezogen!) mit dem Kaliumdichromat (B 1). Hierin liegt eine weitere Bestätigung, daß diese Probe Dichromat keinen nennenswerten Überwert besitzt. Immerhin lege ich auf die Übereinstimmung keinen allzu hohen Wert, denn das Thiosulfat kann einerseits trotz der Kleinheit seiner Krystalle Mutterlauge einschließen, andererseits Spuren von stärker wirkenden Bestandteilen (Sulfit) oder von Verwitterung aufweisen. Unter dem Mikroskop ergab sich allerdings keinerlei Anzeichen für Verwitterung, aber ein Versuch zeigte, daß diese schon bei kurzer Erwärmung auf 30° durch Abnahme des Gewichts merkbar wird.

Reihe XXI. Dichromat stark verdünnt mit steigenden Mengen Jodkalium und Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt.

Je 50 ccm Kaliumdichromat (= 1,136 ccm 0,1 n-Lösung) + 0,5 n-Jodkalium + 5 ccm $\left\{\begin{matrix}\text{9,2 n-Schwefelsäure}\\ \text{6 n-Salzsäure}\end{matrix}\right\}$ verbrauchten 5 Minuten nach der Durchmischung folgende Mengen einer durch Abwägung von chemisch reinem Salz hergestellten 0,01 n-Thiosulfatlösung:

0,5 n-KJ-Lösung		mit 5 ccm 9,2 n-Schwefelsäure			mit 5 ccm 6 n-Salzsäure	
		ccm 0,01 n-$Na_2S_2O_3$			ccm 0,01 n-$Na_2S_2O_3$	
ccm	Äq. des CrO_3	nach 5 Min.	Nb. im Dunkeln in 8 Std.	Nb. im Dunkeln 15 Std. 24 Std.	nach 5 Min.	Nb. im Dunkeln in 14 Std.
0,5	2,2	11,27	+0,07	+0,04	11,29	+0,04
1,0	4,4	11,31	+0,07	+0,14	11,30	+0,04
1,5	6,6	11,33	+0,11	+0,16	11,31	+0,08
2,0	8,8	11,34	+0,11	+0,12	11,36	+0,08
2,5	11,0	11,37	+0,10	+0,12	11,39	+0,12
3,0	13,2	11,41	+0,12	+0,12	11,39	+0,16
3,5	15,4	11,43	+0,13	+0,22	11,41	+0,20
4,0	17,6	11,44	+0,22		11,46	+0,24
4,5	19,8	11,45	+0,24		—	—
5,0	22,0	11,48	+0,25		11,52	+0,30
Das zur Herstellung der Dichromatlösung verwendete Wasser gab mit						
3,5	—	0,00	+0,10	+0,20		

Die berechnete Menge Thiosulfatlösung (11,36 ccm) wird also mit 5 ccm der beiden Säuren bei 5 Minuten Wartezeit erst erreicht, wenn an Jodkalium die 8—10fache Wertmenge der zu zersetzenden Chromsäure zugegen ist, bzw. wenn 2 bis 2,5 ccm 0,5 n-KJ-Lösung in etwa 60 ccm der Mischung enthalten sind. Die mit noch höheren Mengen von Jodkalium

erhaltenen Zahlen, wie auch die Nachbläuungen sämtlicher Mischungen im Dunkeln, beweisen jedoch klar, daß nicht etwa der ordnungsmäßige Endpunkt der Zersetzung erreicht war, sondern lediglich ein Punkt, an dem sich entgegengesetzte Fehler ausgleichen. Denn es zeigt sich, daß die beiden Säuren auf größere Mengen von Jodkalium (und Jodzink in der Stärkelösung) auch im Dunkeln jodausscheidend wirken, und zwar erklärt sich dies nicht etwa aus einem Gehalt des Salzes an Jodsäure, denn die daraus entstehende Umsetzung würde durch die große Menge starker Säure binnen kürzester Zeit beendigt sein. Daß eine Mitwirkung des entstandenen Chromosalzes nicht wahrscheinlich ist, zeigen die Nachbläuungen, die sich bei reinem Wasser in der gleichen Stärke zeigen; allerdings bleibt hierbei unerklärt, weshalb bei reinem Wasser in den ersten 5 Minuten keine Bläuung auftritt, während die gleiche Menge Jodkalium in Gegenwart von Chromosalz dann schon einen Überschuß von mindestens 11,43—11,36 = 0,07 ccm in Anspruch nimmt, in Wirklichkeit noch mehr, weil man annehmen darf, daß die Zersetzung des Dichromats dann noch nicht beendigt ist.

Als Folgerung für die Handhabung der Messung geringer Mengen Chromsäure geht aus alledem hervor, daß es nicht zweckmäßig sein würde, wenn man die Beendigung der Jodausscheidung durch starke Vermehrung des Jodkaliums herbeiführen oder beschleunigen wollte: man schießt dabei leicht über das Ziel hinaus. Viel besser eignet sich dazu die Vergrößerung des Säurezusatzes, die sich ja auch aus wirtschaftlichen Gründen mehr empfiehlt.

Benutzt man z. B. für 50 ccm der obigen Dichromatlösung nur **1,0** ccm 0,5 n-KJ-Lösung, dagegen **10** ccm der Säuren, so werden nach 5 Minuten Wartezeit

bei 9,2 n-Schwefelsäure	11,35 ccm	0,01 n-$Na_2S_2O_3$
„ 6 n-Salzsäure	11,34 „	„

verbraucht, also ein der Wahrheit (11,36 ccm) sehr nahekommendes Ergebnis gewonnen. Bezeichnend ist es — und findet auch bei Durchsicht der Reihen XVII bis XX Bestätigung — daß Schwefelsäure, in größerer Menge angewendet, stärkere Nachbläuungen erzeugt, als entsprechend größere Mengen von

Salzsäure. So erforderten die beiden soeben angeführten Mischungen, nachdem sie 25 Tage lang nebeneinander im Dunkeln gestanden hatten, bei Schwefelsäure 1,51 ccm, bei Salzsäure aber nur 0,52 ccm 0,01 n-$Na_2S_2O_3$ zur Entfärbung. Im ganzen erscheinen die Ergebnisse bei Verwendung von Salzsäure gleichmäßiger, und man wird diese daher für die Chromatmessungen der Schwefelsäure vorziehen.

Schließlich ist es noch bemerkenswert, wie wenig eine zu frühzeitige Ausführung der Messung auf die — wenigstens annähernde — Richtigkeit des Ergebnisses Einfluß übt. Man muß schon sehr wenig Jodkalium und Säure verwenden, wenn der Minderbefund einschließlich der starken und schnellen Nachbläuungen, die sofort auf eine fehlerhafte Ausführung hindeuten, einen für gewöhnliche Untersuchungen erheblichen Betrag erreichen soll. — Dies gilt allerdings nur für derartig verdünnte Chromatlösungen, in denen die Einwirkung der noch unzersetzten Chromsäure auf das entstehende Tetrathionat gering bleibt.

Charlottenburg, den 27. April 1916.